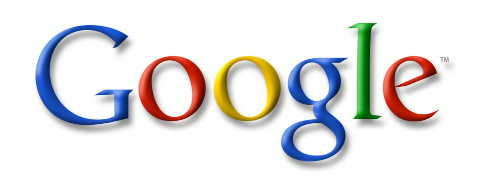
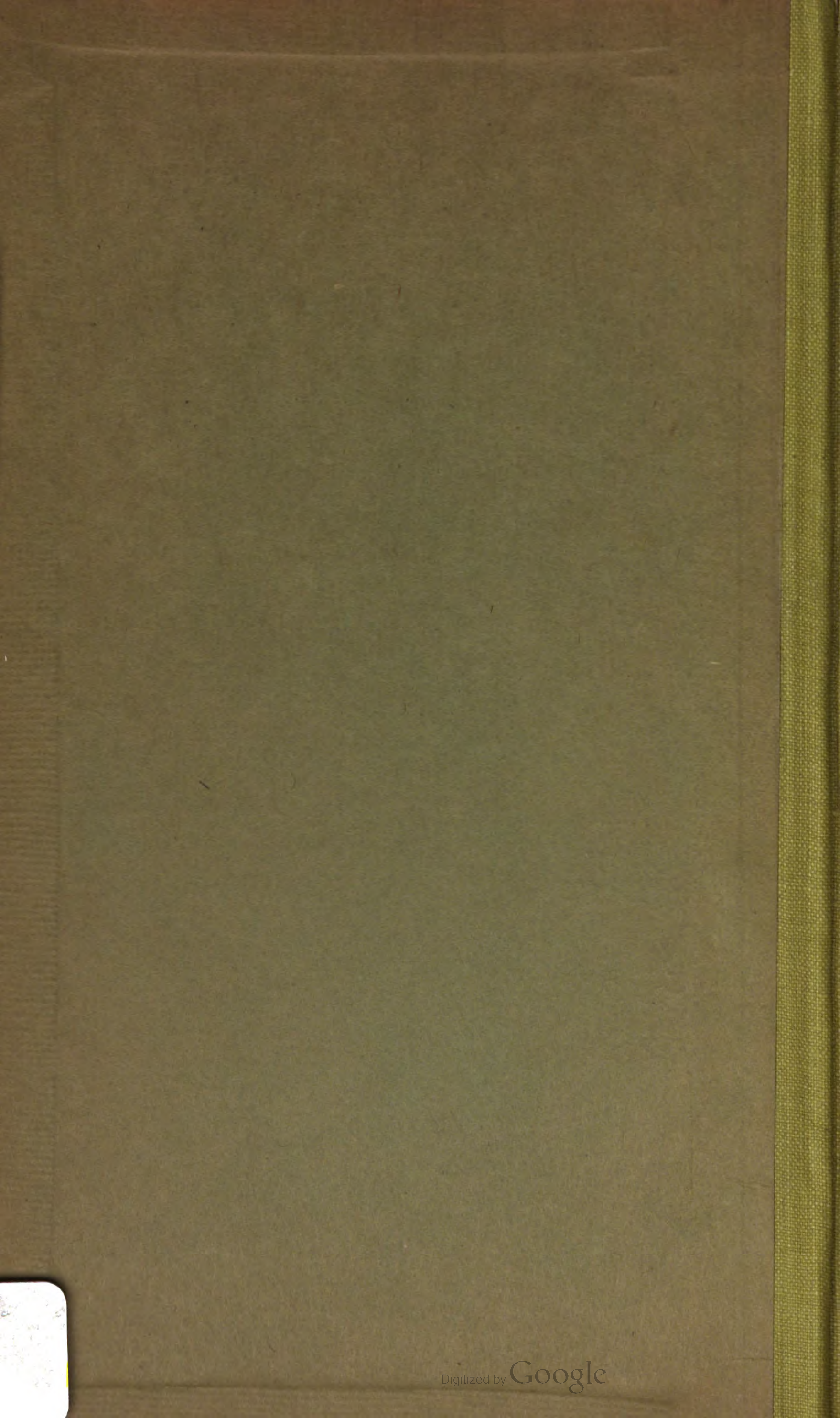
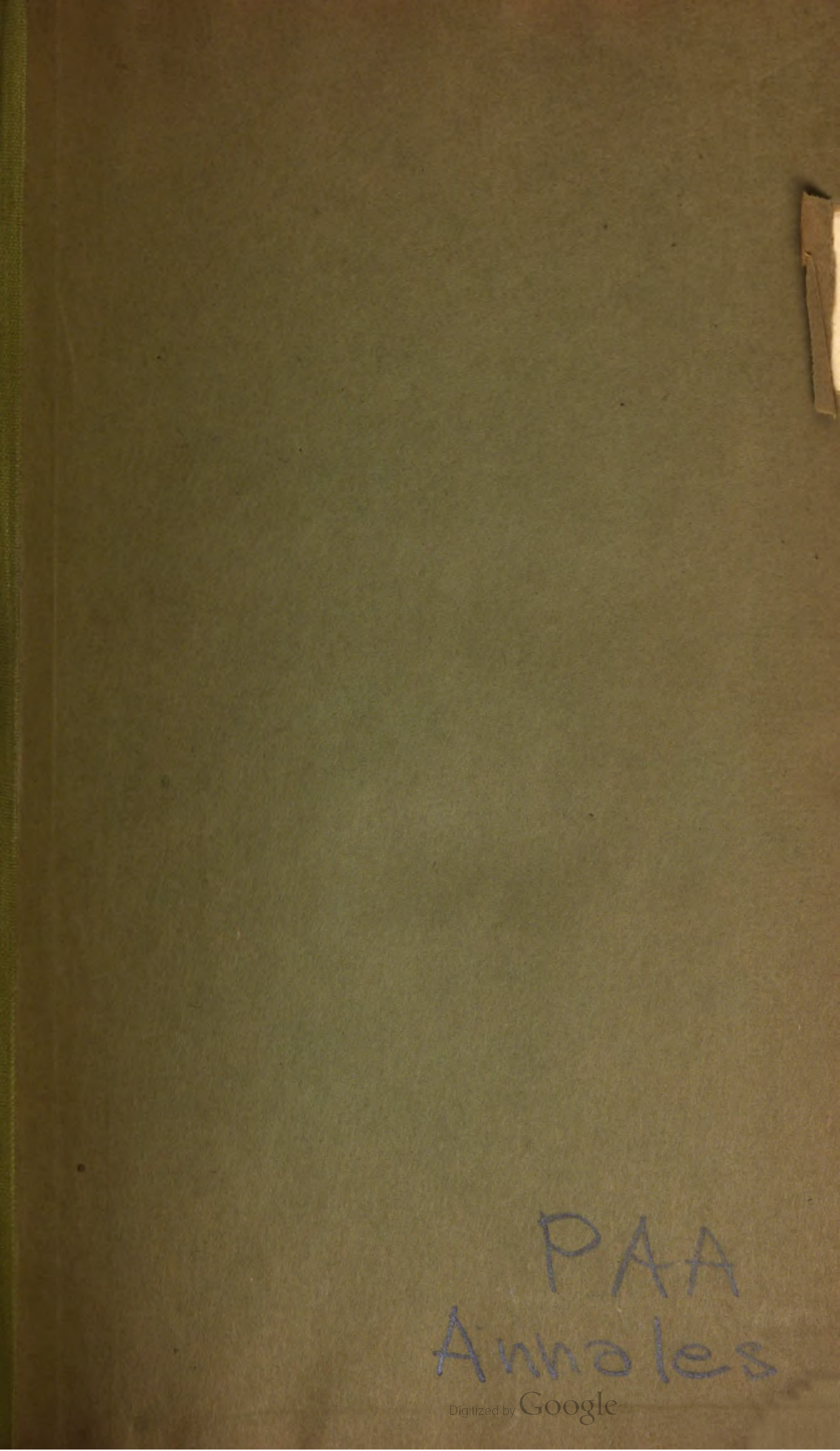
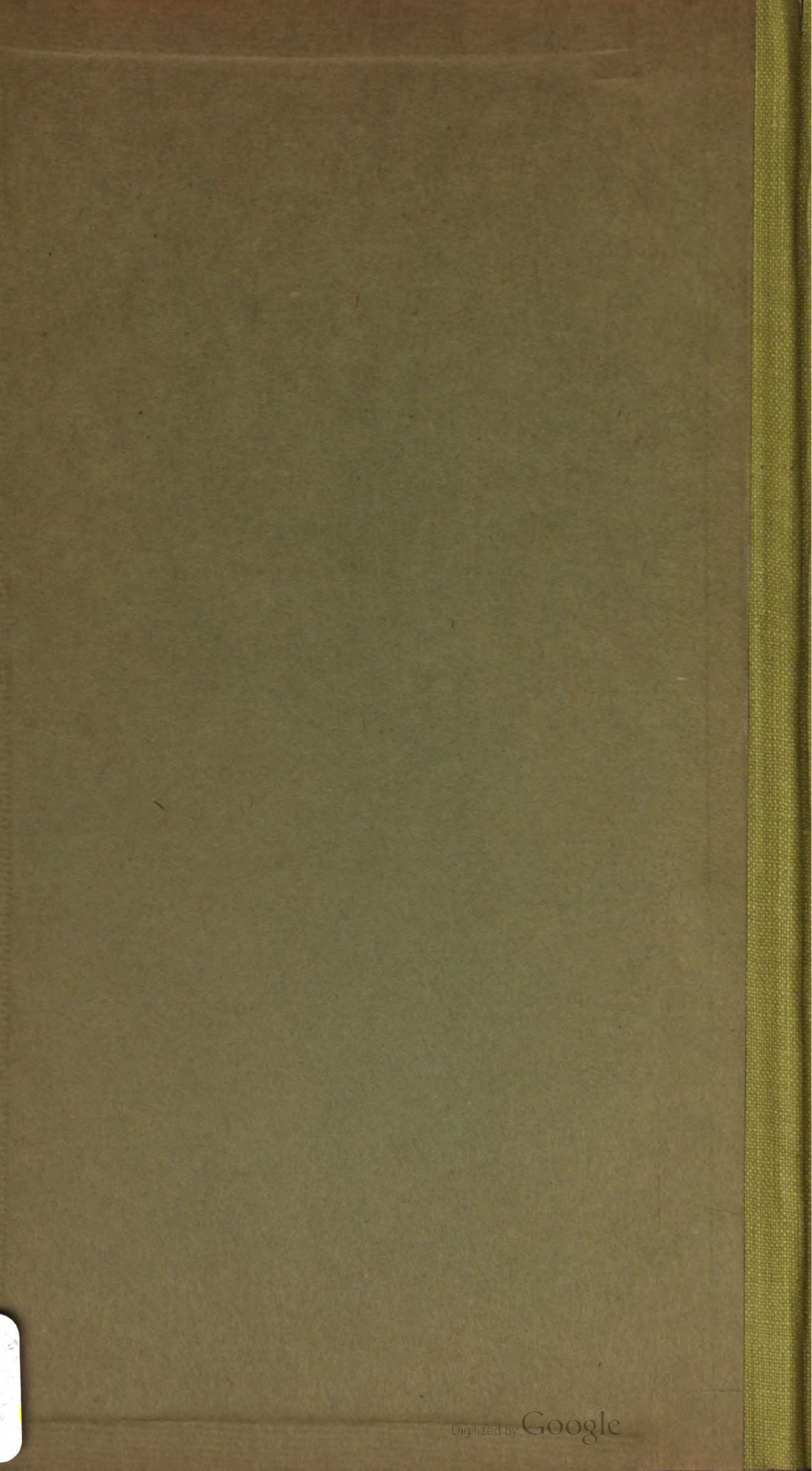
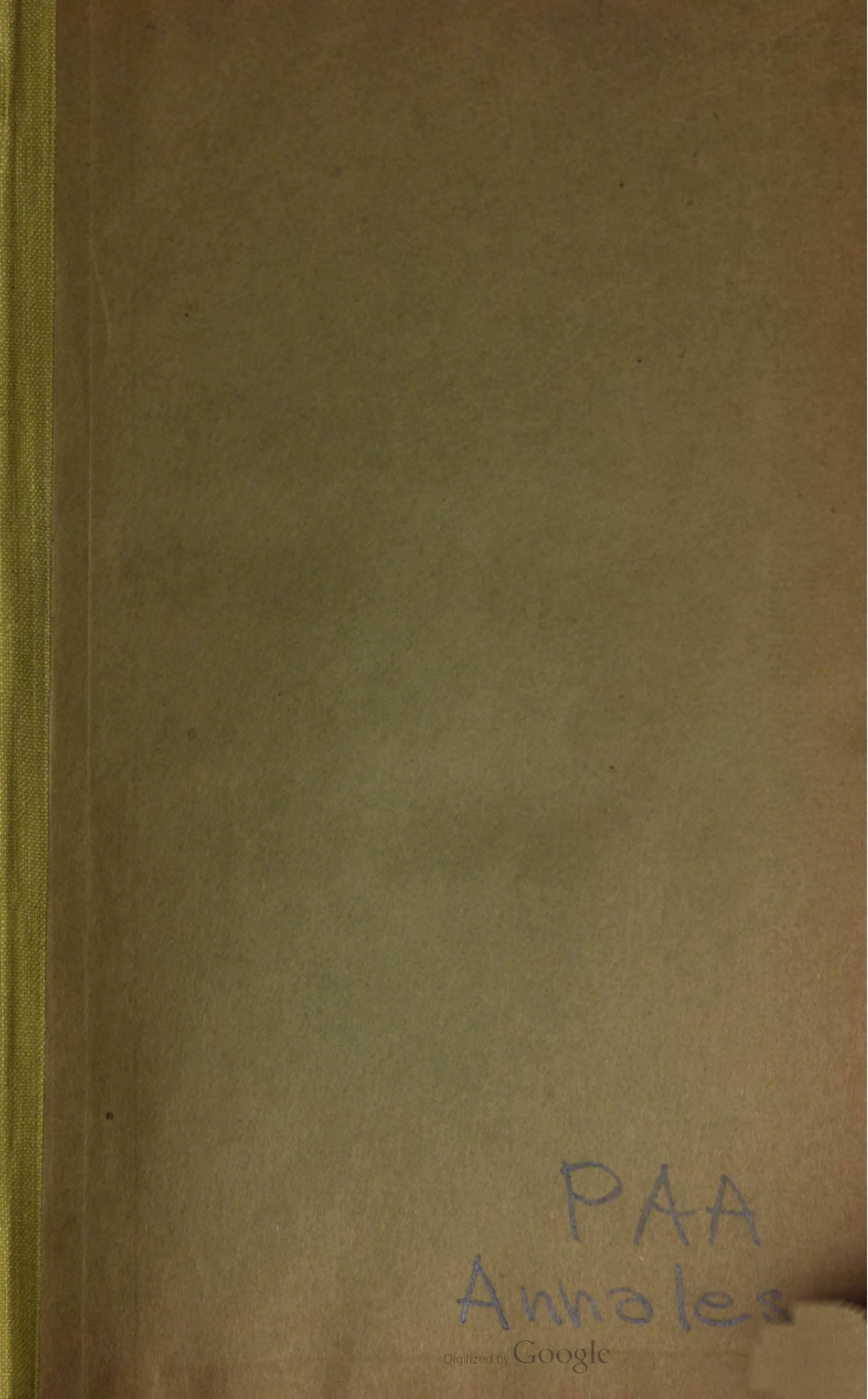


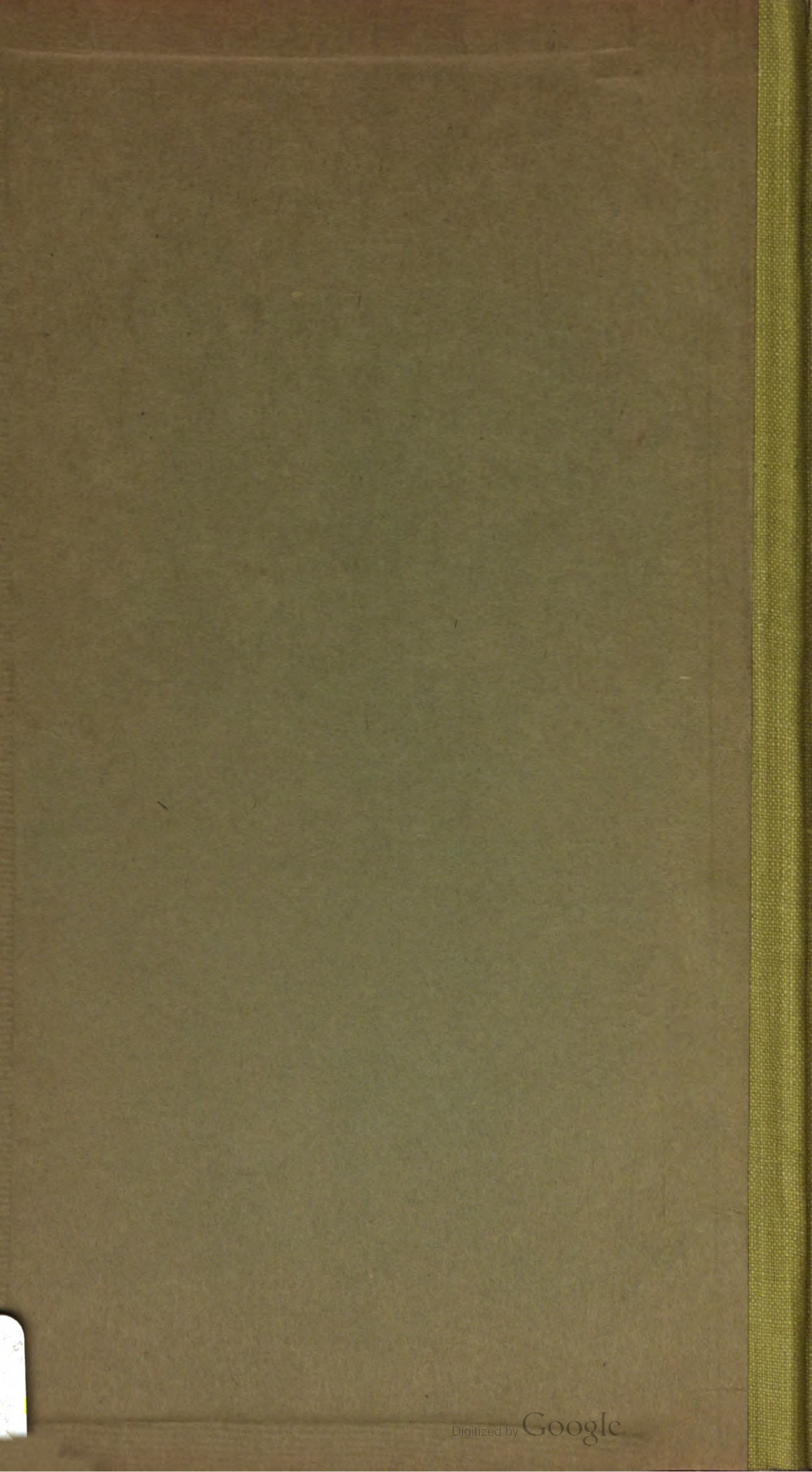

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06273910 1

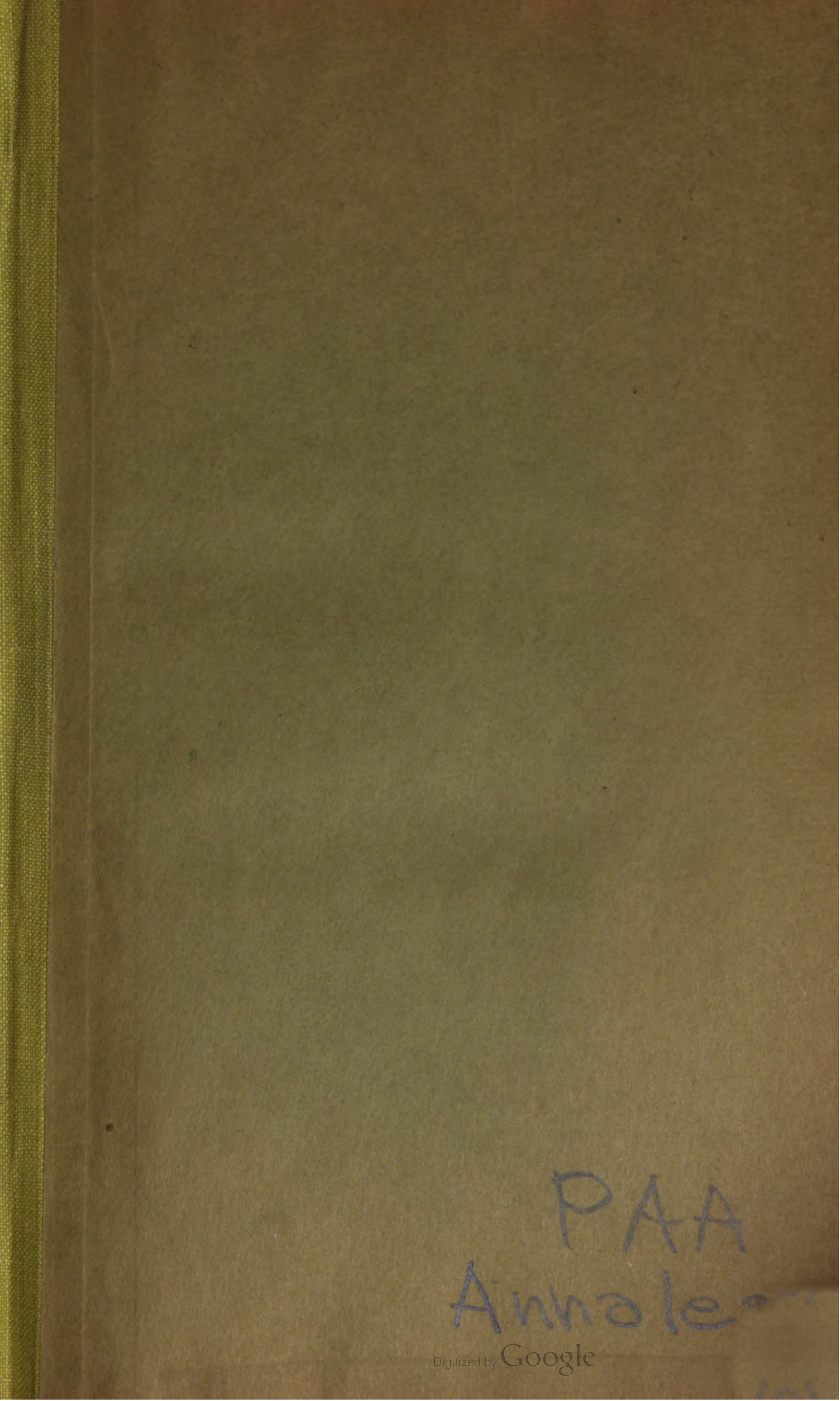


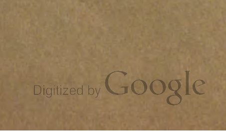

PAA
Annales




PAA
Annales




PAA
Annale-



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1844.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME DIXIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, No 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, No 12.

1844.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE POLARISÉE POUR ÉTUDIER DIVERSES QUESTIONS DE MÉCANIQUE CHIMIQUE;

PAR M. BIOT.

SECTION Ire. — *Considérations générales qui servent de base aux formules théoriques applicables à ce genre d'expériences.*

1. Ayant vu, dans les *Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, que M. Mitcherlich a commencé à s'occuper des actions moléculaires exercées sur la lumière polarisée par les matières saccharines, ainsi que par l'acide tartrique dans ses divers états de combinaison; et, persuadé qu'un chimiste physicien, aussi inventif, étant une fois entré dans cette voie d'expérimentation, ne peut manquer d'y faire une ample moisson de découvertes, j'ai pensé que je pourrais encore, avec utilité, aplanir quelques-unes des difficultés de détail qu'on y rencontre, et montrer l'étendue des notions théoriques qu'on en peut déduire, en faisant connaître les résultats inattendus où elle m'a conduit, concernant l'état intestin des systèmes liquides, dans lesquels plusieurs corps, mis en présence, réagissent invisiblement les uns sur les autres, par leurs affinités réciproques, sans se décomposer mutuellement. Ces résultats, pour les cas les plus simples, se déduisent d'expériences déjà consignées dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, particulièrement aux tomes II, XIII,

XV, XVI, ainsi que dans les *Comptes rendus* des séances de cette Académie, qui ont été publiés postérieurement. Mais je les compléterai ici par plusieurs séries d'observations que j'ai faites pendant les étés de 1835, 1836 et 1837, sur les systèmes liquides formés par l'acide tartrique, l'acide borique et l'eau, à des températures constantes, en variant, dans chaque série, les proportions relatives des trois corps, par tous les degrés compatibles avec l'état de liquidité. Les effets opérés sur la lumière polarisée, par ces systèmes, ont été observés, pour chacun d'eux, avec toutes les proportions d'acide borique que l'on pouvait successivement y introduire; et ils ont pu être enchaînés par la même forme de loi numérique que m'avaient présentée précédemment des systèmes moins complexes, ou étudiés dans des circonstances plus simples. L'existence de telles lois n'était pas invraisemblable, en considérant la délicatesse presque immatérielle de l'agent employé ici comme réactif; et l'espérance de les découvrir m'a seule fait persévérer dans le pénible travail que leur recherche exigeait.

2. Que l'on me permette d'indiquer ici un des points de vue sous lequel ce genre d'expériences me semble devoir offrir le plus d'utilité scientifique, et sous lequel aussi je me propose de l'envisager spécialement dans ce qui va suivre. La chimie expérimentale est maintenant très-riche en faits complexes; mais ces faits ne présentant, pour la plupart, que des réactions accomplies, ils ne donnent aucune lumière sur l'état physique préalable des systèmes matériels où elles se produisent, non plus que sur le mécanisme des forces moléculaires qui les déterminent à s'opérer. Cette double connaissance serait cependant indispensable pour rattacher un jour les phénomènes chimiques à des théories mécaniques rigoureuses, comme on a ramené à de pareilles théories les mouvements des planètes et les phénomènes capillaires, en déduisant les premiers de l'attraction réciproque au carré des distances, et les derniers de forces attractives devenant insensibles à des distances

sensibles, en quoi elles sont analogues aux affinités. On pouvait, au premier aperçu, espérer de trouver des bases, pour asseoir des calculs semblables, dans les successions de produits définis, procédant par des multiples de proportions simples, que les mêmes substances matérielles forment, en se combinant les unes avec les autres, dans des circonstances diverses. Mais, quoique cette importante remarque soit extrêmement utile à la chimie pratique, pour décider la formation de ces combinaisons multiples, et même pour en prévoir, dans beaucoup de cas, la possibilité, elle n'offre pas de prise au calcul mécanique : d'abord, parce que la diversité des circonstances peut avoir modifié essentiellement la constitution individuelle des substances combinées, ou celle du produit résultant de leur réaction, en changeant la quantité absolue de chaleur impondérable qui en fait partie, ce qui altérerait l'identité qu'on leur suppose; ensuite, parce que, même en admettant cette identité très-peu vraisemblable, le calcul, qui ne peut s'établir généralement que sur des données continues, ne saurait faire sortir les forces de pareilles intermittences, qu'en les liant par des conceptions idéales auxquelles elles fourniraient seulement des vérifications isolées; et la chance de deviner ainsi le mécanisme général des réactions serait unique, tandis que la chance de l'erreur serait infinie. Aussi, malgré l'importance d'un tel problème, aucun géomètre n'a osé jusqu'ici l'aborder; et, en effet, je ne crains pas de dire, qu'ainsi envisagé, il aurait été insoluble. Car les expériences que je vais rapporter prouveront que les combinaisons définies, procédant par des proportions intermittentes de multiples simples, sont des cas tout à fait exceptionnels dans la série des réactions chimiques; qu'ils s'isolent, pour ainsi dire, de la continuité de ces réactions par l'intervention de forces ou de circonstances qui troublent cette continuité. En sorte que, vouloir remonter de là au mécanisme général des systèmes matériels d'où ces combinaisons intermittentes se séparent, ou qui se transforment en elles par

une convulsion soudaine de toutes leurs parties, ce serait se placer dans une condition plus défavorable que ne ferait le géomètre qui voudrait conclure la nature d'une courbe ou d'une surface, d'après la seule connaissance de ses points singuliers, sans aucune notion des conditions générales qui caractérisent la continuité de son cours. Or c'est ce caractère de continuité que je vais établir dans les phénomènes que je me propose de considérer.

3. Pour cela, conformément à toutes les inductions physiques et chimiques, j'envisagerai les corps permanents, de dimension sensible, comme composés de particules disjointes, ayant, dans leur petitesse inappréciable, des configurations, ainsi que des propriétés attachées à leur individualité actuelle, et maintenues à distance par des forces dont nous ignorons la nature, mais dont l'existence se manifeste par la faculté qu'ont toutes les masses sensibles de pouvoir être contractées et dilatées, entre certaines limites, sans décomposition. Prenant donc un tel système dans l'état de mobilité relative de ses parties qui caractérise la fluidité parfaite, je lui appliquerai un principe qui peut s'établir par démonstration mathématique, et se vérifier dans toutes ses déductions par l'expérience; en voici l'énoncé :

Lorsqu'un liquide parfait, physiquement homogène et de température uniforme, étant traversé sous l'incidence normale par un rayon fixement polarisé, imprime au plan de polarisation de ce rayon des déviations de sen constant, qui conservent le même sens, avec la même grandeur, dans l'état d'agitation ou de repos relatif des particules, un tel effet ne saurait être produit mécaniquement par une action que les éléments *géométriques* de la masse liquide exerceraient, suivant toutes les directions, avec une égale énergie. Sa dissymétrie autour de la normale ne peut résulter que d'un pouvoir moléculaire propre aux groupes matériels figurés qui constituent cette masse; soit que ce pouvoir émane individuellement de tous, si le liquide est chimiquement homogène, ou seulement d'un certain nombre

d'entre eux, distribués uniformément parmi les autres, s'il ne l'est pas. Cette proposition se justifiera suffisamment aux yeux des géomètres, par la raison de symétrie que je viens d'exprimer. Elle se vérifie expérimentalement dans toutes ses conséquences physiques par une multitude de résultats, au nombre desquels un des plus évidents est l'exacte proportionnalité que l'on observe entre les épaisseurs diverses d'un même liquide actif et la grandeur des déviations totales qu'il imprime au plan de polarisation d'un même rayon lumineux, soit qu'on l'emploie en colonnes continues ou discontinues. La spécification d'identité du rayon est nécessaire, parce que l'effet opéré est généralement inégal sur les rayons de diverses réfrangibilités. Dans tous les liquides diaphanes jusqu'ici observés, à l'exception de ceux dont l'acide tartrique est un des éléments, les déviations éprouvées à travers une même épaisseur par les plans de polarisation des différents rayons simples sont très-approximativement, quoique non pas tout à fait exactement réciproques aux carrés des longueurs de leurs accès, ce qui les rend relativement plus fortes pour les rayons les plus réfrangibles. Mais, dans les liquides dont l'acide tartrique fait partie, surtout s'il n'y est pas très-intimement combiné avec d'autres corps, la dispersion des plans de polarisation suit des lois toutes différentes, que l'on peut même faire varier presque à volonté en modifiant la température du système, ou la proportion de ses éléments, ou la nature des substances mises en présence de l'acide.

4. La permanence de l'action optique exercée par les masses liquides dans l'état de repos, comme de mobilité relative de leurs particules, qui est une condition fondamentale du principe précédent, se vérifie, pour ainsi dire, sans préparation, dans l'état naturel où l'on observe des masses parfaitement fluides. Car il est très-présumable, qu'au milieu des circonstances extérieures qui les environnent toujours, les particules qui les composent sont aussi peu fixes que celles des gaz. Mais on peut encore constater

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1844.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, nº 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME DIXIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1844.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE POLARISÉE POUR ÉTUDIER DIVERSES QUESTIONS DE MÉCANIQUE CHIMIQUE;

PAR M. BIOT.

SECTION Ire. — *Considérations générales qui servent de base aux formules théoriques applicables à ce genre d'expériences.*

1. Ayant vu, dans les *Comptes rendus de l'Académie de Berlin,* que M. Mitcherlich a commencé à s'occuper des actions moléculaires exercées sur la lumière polarisée par les matières saccharines, ainsi que par l'acide tartrique dans ses divers états de combinaison; et, persuadé qu'un chimiste physicien, aussi inventif, étant une fois entré dans cette voie d'expérimentation, ne peut manquer d'y faire une ample moisson de découvertes, j'ai pensé que je pourrais encore, avec utilité, aplanir quelques-unes des difficultés de détail qu'on y rencontre, et montrer l'étendue des notions théoriques qu'on en peut déduire, en faisant connaître les résultats inattendus où elle m'a conduit, concernant l'état intestin des systèmes liquides, dans lesquels plusieurs corps, mis en présence, réagissent invisiblement les uns sur les autres, par leurs affinités réciproques, sans se décomposer mutuellement. Ces résultats, pour les cas les plus simples, se déduisent d'expériences déjà consignées dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences,* particulièrement aux tomes II, XIII,

XV, XVI, ainsi que dans les *Comptes rendus* des séances de cette Académie, qui ont été publiés postérieurement. Mais je les compléterai ici par plusieurs séries d'observations que j'ai faites pendant les étés de 1835, 1836 et 1837, sur les systèmes liquides formés par l'acide tartrique, l'acide borique et l'eau, à des températures constantes, en variant, dans chaque série, les proportions relatives des trois corps, par tous les degrés compatibles avec l'état de liquidité. Les effets opérés sur la lumière polarisée, par ces systèmes, ont été observés, pour chacun d'eux, avec toutes les proportions d'acide borique que l'on pouvait successivement y introduire; et ils ont pu être enchaînés par la même forme de loi numérique que m'avaient présentée précédemment des systèmes moins complexes, ou étudiés dans des circonstances plus simples. L'existence de telles lois n'était pas invraisemblable, en considérant la délicatesse presque immatérielle de l'agent employé ici comme réactif; et l'espérance de les découvrir m'a seule fait persévérer dans le pénible travail que leur recherche exigeait.

2. Que l'on me permette d'indiquer ici un des points de vue sous lequel ce genre d'expériences me semble devoir offrir le plus d'utilité scientifique, et sous lequel aussi je me propose de l'envisager spécialement dans ce qui va suivre. La chimie expérimentale est maintenant très-riche en faits complexes; mais ces faits ne présentant, pour la plupart, que des réactions accomplies, ils ne donnent aucune lumière sur l'état physique préalable des systèmes matériels où elles se produisent, non plus que sur le mécanisme des forces moléculaires qui les déterminent à s'opérer. Cette double connaissance serait cependant indispensable pour rattacher un jour les phénomènes chimiques à des théories mécaniques rigoureuses, comme on a ramené à de pareilles théories les mouvements des planètes et les phénomènes capillaires, en déduisant les premiers de l'attraction réciproque au carré des distances, et les derniers de forces attractives devenant insensibles à des distances

sensibles, en quoi elles sont analogues aux affinités. On pouvait, au premier aperçu, espérer de trouver des bases, pour asseoir des calculs semblables, dans les successions de produits définis, procédant par des multiples de proportions simples, que les mêmes substances matérielles forment, en se combinant les unes avec les autres, dans des circonstances diverses. Mais, quoique cette importante remarque soit extrêmement utile à la chimie pratique, pour décider la formation de ces combinaisons multiples, et même pour en prévoir, dans beaucoup de cas, la possibilité, elle n'offre pas de prise au calcul mécanique : d'abord, parce que la diversité des circonstances peut avoir modifié essentiellement la constitution individuelle des substances combinées, ou celle du produit résultant de leur réaction, en changeant la quantité absolue de chaleur impondérable qui en fait partie, ce qui altérerait l'identité qu'on leur suppose; ensuite, parce que, même en admettant cette identité très-peu vraisemblable, le calcul, qui ne peut s'établir généralement que sur des données continues, ne saurait faire sortir les forces de pareilles intermittences, qu'en les liant par des conceptions idéales auxquelles elles fourniraient seulement des vérifications isolées; et la chance de deviner ainsi le mécanisme général des réactions serait unique, tandis que la chance de l'erreur serait infinie. Aussi, malgré l'importance d'un tel problème, aucun géomètre n'a osé jusqu'ici l'aborder; et, en effet, je ne crains pas de dire, qu'ainsi envisagé, il aurait été insoluble. Car les expériences que je vais rapporter prouveront que les combinaisons définies, procédant par des proportions intermittentes de multiples simples, sont des cas tout à fait exceptionnels dans la série des réactions chimiques; qu'ils s'isolent, pour ainsi dire, de la continuité de ces réactions par l'intervention de forces ou de circonstances qui troublent cette continuité. En sorte que, vouloir remonter de là au mécanisme général des systèmes matériels d'où ces combinaisons intermittentes se séparent, ou qui se transforment en elles par

une convulsion soudaine de toutes leurs parties, ce serait se placer dans une condition plus défavorable que ne ferait le géomètre qui voudrait conclure la nature d'une courbe ou d'une surface, d'après la seule connaissance de ses points singuliers, sans aucune notion des conditions générales qui caractérisent la continuité de son cours. Or c'est ce caractère de continuité que je vais établir dans les phénomènes que je me propose de considérer.

3. Pour cela, conformément à toutes les inductions physiques et chimiques, j'envisagerai les corps permanents, de dimension sensible, comme composés de particules disjointes, ayant, dans leur petitesse inappréciable, des configurations, ainsi que des propriétés attachées à leur individualité actuelle, et maintenues à distance par des forces dont nous ignorons la nature, mais dont l'existence se manifeste par la faculté qu'ont toutes les masses sensibles de pouvoir être contractées et dilatées, entre certaines limites, sans décomposition. Prenant donc un tel système dans l'état de mobilité relative de ses parties qui caractérise la fluidité parfaite, je lui appliquerai un principe qui peut s'établir par démonstration mathématique, et se vérifier dans toutes ses déductions par l'expérience; en voici l'énoncé :

Lorsqu'un liquide parfait, physiquement homogène et de température uniforme, étant traversé sous l'incidence normale par un rayon fixement polarisé, imprime au plan de polarisation de ce rayon des déviations de sen constant, qui conservent le même sens, avec la même grandeur, dans l'état d'agitation ou de repos relatif des particules, un tel effet ne saurait être produit mécaniquement par une action que les éléments *géométriques* de la masse liquide exerceraient, suivant toutes les directions, avec une égale énergie. Sa dissymétrie autour de la normale ne peut résulter que d'un pouvoir moléculaire propre aux groupes matériels figurés qui constituent cette masse; soit que ce pouvoir émane individuellement de tous, si le liquide est chimiquement homogène, ou seulement d'un certain nombre

d'entre eux, distribués uniformément parmi les autres, s'il ne l'est pas. Cette proposition se justifiera suffisamment aux yeux des géomètres, par la raison de symétrie que je viens d'exprimer. Elle se vérifie expérimentalement dans toutes ses conséquences physiques par une multitude de résultats, au nombre desquels un des plus évidents est l'exacte proportionnalité que l'on observe entre les épaisseurs diverses d'un même liquide actif et la grandeur des déviations totales qu'il imprime au plan de polarisation d'un même rayon lumineux, soit qu'on l'emploie en colonnes continues ou discontinues. La spécification d'identité du rayon est nécessaire, parce que l'effet opéré est généralement inégal sur les rayons de diverses réfrangibilités. Dans tous les liquides diaphanes jusqu'ici observés, à l'exception de ceux dont l'acide tartrique est un des éléments, les déviations éprouvées à travers une même épaisseur par les plans de polarisation des différents rayons simples sont très-approximativement, quoique non pas tout à fait exactement réciproques aux carrés des longueurs de leurs accès, ce qui les rend relativement plus fortes pour les rayons les plus réfrangibles. Mais, dans les liquides dont l'acide tartrique fait partie, surtout s'il n'y est pas très-intimement combiné avec d'autres corps, la dispersion des plans de polarisation suit des lois toutes différentes, que l'on peut même faire varier presque à volonté en modifiant la température du système, ou la proportion de ses éléments, ou la nature des substances mises en présence de l'acide.

4. La permanence de l'action optique exercée par les masses liquides dans l'état de repos, comme de mobilité relative de leurs particules, qui est une condition fondamentale du principe précédent, se vérifie, pour ainsi dire, sans préparation, dans l'état naturel où l'on observe des masses parfaitement fluides. Car il est très-présumable, qu'au milieu des circonstances extérieures qui les environnent toujours, les particules qui les composent sont aussi peu fixes que celles des gaz. Mais on peut encore constater

matériellement ce fait fondamental au moyen de l'appareil suivant. Dans un large tube terminé par des glaces minces à faces parallèles, j'ai fait pénétrer latéralement une tige métallique, portant, à son extrémité intérieure, un diaphragme de métal plan, percé, à son centre, d'une ouverture annulaire; de sorte qu'en faisant tourner cette tige en des sens divers, par son extrémité saillante, je pouvais agiter soudainement le liquide actif dont le tube était rempli. Mais ces mouvements ne produisirent aucun changement appréciable dans les déviations totales que sa masse imprimait aux plans de polarisation des rayons lumineux. L'effet fut encore le même, et aussi constant, lorsqu'on eut appliqué à la tige un mouvement d'horlogerie qui faisait tourner le diaphragme avec tant de vitesse, qu'on ne s'apercevait pas de son passage périodique dans le plan de l'œil, de sorte qu'il n'en résultait aucune intermittence perceptible dans la continuité de la sensation (*). Au reste, cette agitation artificielle, quoique si vive, était peut-être encore très-lente, comparativement aux vibrations intestines que les molécules des corps liquides, et même des solides, exécutent sans doute spontanément soit entre elles, soit autour de leur centre de gravité propre dans leur état habituel, sous l'influence des forces opposées qui les attirent les unes vers les autres et qui les maintiennent à distance; car, dans de telles circonstances, le cas d'un équilibre exact et stable serait tout à fait exceptionnel.

5. L'expérience précédente fut faite avec succès sur un sirop de sucre de cannes qui présentait déjà une très-notable viscosité. Mais le caractère moléculaire de l'action peut se démontrer encore dans des systèmes complétement visqueux dont les parties sensibles sont relativement trop peu mobiles pour que le même procédé de déplacement mécanique puisse s'y appliquer. Telles sont, par exemple,

(*) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XVII, page 1209.

les sécrétions semi-fluides des conifères et des térébinthacées que l'on désigne communément sous le nom général de *térébenthines*. Si l'on prend ces substances telles qu'on les trouve dans le commerce, et qu'on les épure par le filtrage au bain-marie, ou dans une étuve de chaleur modérée, on en retire des produits encore visqueux et plus ou moins colorés, mais très-limpides, qui exercent sur la lumière polarisée des actions de sens ainsi que d'intensités diverses, selon leur origine et les préparations qu'elles ont subies; ce qui prouve qu'elles sont de natures très-différentes (*).

(*) J'avais eu autrefois à ma disposition de pareils produits qui tous imprimaient à la lumière polarisée des déviations dirigées vers la gauche de l'observateur, comme l'essence de térébenthine pure. La première fois que j'en trouvai un exerçant la déviation vers la droite, j'en fus très-étonné, et je priai M. Soubeiran, qui avait eu la bonté de me l'épurer par le filtrage, de vouloir bien encore le soumettre à la distillation pour en retirer l'essence. Il le fit de deux manières: en le distillant avec de l'eau, et sans eau. Or, à notre surprise commune, les deux liquides volatils ainsi obtenus exercèrent la déviation *vers la gauche*, avec des énergies différentes, et toutes deux beaucoup moindres que celle de l'essence de térébenthine pure; de sorte qu'ils étaient dissemblables entre eux et avec celle-ci, comme l'indiquait pareillement leur odeur. Les déviations observées à l'œil nu, à travers une épaisseur de $99^{mm},5$ étaient, pour l'essence retirée par la distillation avec l'eau, $-7°$ ↖; pour l'essence retirée par la distillation sans eau, $-19°$ ↖; tandis que l'essence de térébenthine pure, observée dans les mêmes circonstances, exerce une déviation égale à $-34° \frac{2}{3}$. La matière primitivement observée était donc ici une combinaison que la distillation a détruite, soit en lui enlevant les essences, soit en déterminant leur formation. Divers produits analogues, connus dans le commerce sous le nom de *térebenthine suisse*, nous ont également présenté des déviations dirigées vers la droite; mais celle qu'on extrait du pin sylvestre exerce la déviation vers la gauche, à en juger par un échantillon de cette espèce qui m'a été donné par M. Dubail. Il serait intéressant d'étendre ces épreuves chimiques et optiques aux divers produits ainsi obtenus, si l'on pouvait s'en procurer de provenances certaines, et M. Soubeiran se propose d'en chercher l'occasion. Cette étude pourrait surtout être faite avantageusement par les chimistes qui résident sur les lieux mêmes où ces sortes de substances s'exploitent, parce qu'ils pourraient alors déterminer les variations de leur nature, non-seulement pour les diverses espèces d'arbres, mais pour la même espèce dans ses diverses parties, aux différentes saisons de l'année, et aux différentes époques de sa vie.

Tous ces produits se coagulent par le repos joint à un faible refroidissement; de sorte qu'on peut renverser le flacon qui les contient sans qu'ils s'en détachent et même sans que l'action de leur propre poids désunisse leur masse, si ce n'est après un certain temps, qui se prolonge à mesure que la température est plus basse. Néanmoins, dans ces circonstances, où les éléments *sensibles* de la masse totale ne peuvent plus recevoir que des mouvements relatifs très-lents et très-gênés, on peut encore reconnaître que l'action exercée sur la lumière polarisée est moléculaire, et indépendante de l'agrégation occasionnelle que le rapprochement de ces éléments leur a fait contracter. Car d'abord, pour la même masse, cette action est de même sens qu'à l'état liquide. Elle a aussi une énergie peu différente à égale épaisseur; et enfin, ce qui est décisif, son effet total est toujours proportionnel à cette épaisseur, quelle que soit la direction intérieure du rayon transmis. Ces caractères peuvent aisément se constater, sinon avec une complète rigueur, du moins avec une approximation évidente, en recevant immédiatement les produits filtrés dans des flacons sensiblement cylindriques, à travers lesquels on les observe quand ils sont encore liquides, puis après qu'ils se sont coagulés. Car, dans ce dernier état comme dans le premier, si l'on fait tourner le flacon autour de son axe pour que le rayon polarisé le traverse successivement par ses différents diamètres, la déviation observée reste constante pour le sens comme pour l'amplitude, sauf les petites variations qui peuvent se produire dans cette amplitude par les inégalités des diamètres intérieurs; et, à travers des flacons d'inégale grosseur, la déviation imprimée par la même substance, au même rayon type, est proportionnelle à leur diamètre moyen. Pour effectuer cette épreuve avec une complète exactitude, il faut faire construire des cuves de forme rectangulaire ou cubique, ayant pour parois des glaces minces, à faces parallèles, dont la supérieure puisse s'enlever et se replacer à

volonté, la fixité de leur apposition étant d'ailleurs assurée par des brides métalliques susceptibles de serrage. Après avoir mesuré exactement l'intervalle intérieur des glaces dans les divers sens de leur opposition, on chauffe lentement dans un bain d'eau, rendue progressivement bouillante, le flacon qui contient la térébenthine filtrée et visqueuse que l'on veut éprouver. Lorsqu'elle est ainsi amenée à un entier état de liquéfaction qui la rend complétement homogène, on la verse doucement dans la cuve chaude en évitant d'y former des bulles d'air intérieures ou attendant qu'elles soient dégagées; puis on replace la glace supérieure qui est percée d'un orifice circulaire par lequel l'excédant du liquide se déverse; et, après que la masse est coagulée par le refroidissement spontané, on achève de fixer par des brides la glace supérieure que la viscosité de la matière a déjà rendue adhérente. On obtient ainsi une masse limpide, homogène, de dimension connue et de constitution uniforme, sauf autour de l'orifice, où la contraction opérée par le refroidissement détermine un espace vide qui se remplit d'air. Mais, loin que ce soit là un inconvénient, c'est un avantage ; parce que la régularité de la constitution du milieu n'en est point troublée quand on observe à quelque distance de la bulle vide, et qu'elle laisse un espace dans lequel la matière peut s'étendre librement si l'on veut la ramener de nouveau par la chaleur à des températures progressivement plus hautes, ou même jusqu'au terme d'une liquéfaction complète, pour l'observer dans cet état sans changer ses dimensions. Je reviendrai plus loin sur les modifications que cette diversité de température produit dans les effets optiques. Pour le moment, je me borne à considérer ceux que l'on obtient lorsque la matière intérieure est dans l'état de coagulation. Alors, si un rayon homogène est transmis, non-seulement sous l'incidence normale, mais sous une égale incidence quelconque, à travers les divers couples de faces parallèles de l'appareil, les déviations

éprouvées par son plan de polarisation sont égales entre elles dans la cuve cubique, et proportionnelles aux longueurs des trajets intérieurs dans la cuve rectangulaire, quelles que soient les parties traversées de la masse et les directions suivant lesquelles la transmission est opérée ; pourvu toutefois que l'on s'éloigne suffisamment du contour de la bulle vide où les surfaces de la matière active sont courbées par la capillarité; et en supposant aussi que l'on néglige la faible portion de lumière qui pourrait être dépolarisée, ou polarisée dans un nouveau sens, par la réfraction ordinaire à son entrée et à son émergence, si le plan d'introduction était oblique au plan de polarisation primitif (*). Avec ces

(*) On obtient avec une suffisante exactitude l'homogénéité du rayon transmis, en le recevant à travers certains verres rouges colorés par le protoxyde de cuivre, où l'on a préalablement constaté cette propriété par l'analyse prismatique. Mais, pour des déterminations comparatives comme celles que nous avons ici en vue, on peut faciliter avantageusement l'expérience, soit en mesurant les déviations à l'œil nu si le milieu observé est incolore, et prenant pour type la teinte extraordinaire violet-bleuâtre, qui s'y réalise toujours dans des azimuts comparables, excepté dans les solutions d'acide tartrique; soit, si le milieu est coloré, en égalisant ses teintes en différents sens par l'interposition d'un verre de teinte analogue un peu plus foncé, comme je l'ai expliqué dans les *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences,* t. XV, p. 624 et 632. J'ai appliqué récemment le premier procédé à l'observation d'une variété de térébenthine qui exerçait la déviation vers la droite. La cuve qui la contenait avait pour dimensions de sa base 90 millimètres et 50 millimètres; pour hauteur 49 millimètres. Les déviations dans ces trois sens ont été observées à l'œil nu, et déterminées par l'azimut de la teinte évanouissante violet-bleuâtre, le mauvais état du ciel ne permettant pas d'employer commodément un verre coloré. En les rapportant au zéro réel de l'appareil, c'est-à-dire au plan de polarisation observé du rayon primitif, elles se sont trouvées être respectivement $+35°,50$; $+21°,00$; $+20°,50$. Pour comparer leurs rapports à ce qu'ils doivent être, dans la condition de proportionnalité, je forme leur somme totale et celle des dimensions correspondantes, ce qui donne 77° de déviation moyenne pour une épaisseur totale de 189^{mm}. Alors en déduisant les déviations partielles de ce résultat moyen, d'après les épaisseurs respectives, on trouve 36°,67; 20°,37; 19°,96, c'est-à-dire la première un peu plus forte, et les deux dernières un peu plus faibles que l'observation ne les a données. Or, cet écart apparent ne fait que confirmer davantage la loi de proportionnalité *qui s'applique à un même rayon simple;* car la substance observée étant sensible-

réserves, l'expérience prouve donc que la masse intérieure est constituée symétriquement autour de chacun de ces points géométriques; et par conséquent l'effet dissymétrique subi par le rayon, autour de son plan de polarisation primitif, ne peut résulter d'un tel état, mais de l'action propre des particules insensibles qui composent cette masse. Des caractères semblables démontrent l'existence, ou plutôt la persistance de la même action moléculaire, dans certains milieux amenés à l'état complet de solidité. Mais elle n'y devient observable que sous certaines conditions que j'indiquerai plus loin; et alors je rapporterai, comme exemple, des cas où on la constate par ces procédés.

6. Maintenant, on peut se demander comment des particules matérielles doivent être constituées pour produire ainsi un effet total sensiblement constant, dans toutes les positions relatives qu'une agitation mécanique leur donne quand leur ensemble est liquide, et dans celles, probablement non moins variables, qui résultent de leurs vibrations intestines, lorsqu'elles composent une masse coagulée ou solide, dont les parties semblent en repos relatif pour nos sens grossiers? Il est facile de s'en former une conception, sinon absolument certaine, du moins mécaniquement admissible, sans faire aucune hypothèse sur la nature de la lumière. Il suffit pour cela de transporter aux molécules constituantes des masses actives les propriétés mêmes que ces masses nous présentent, et que nous voyons y être indépendantes de leur état occasionnel d'agrégation; tout comme on transporte aussi à ces molécules, d'après des caractères pareils, la propriété de la pesanteur que l'on observe dans

---

ment colorée en jaune verdâtre, le rayon transmis perdait une plus forte proportion de ses éléments les plus réfrangibles, conséquemment les plus déviables, à travers la longue dimension de l'appareil qu'à travers les deux moindres. De sorte que la première déviation doit se trouver plus grande que l'observation, et les deux dernières plus faibles, quand on les calcule toutes trois d'après la somme moyenne de leurs valeurs observées.

les masses sensibles. Concevez en effet qu'une masse active, sans perdre son homogénéité, soit idéalement séparée en parties similaires d'une petitesse imperceptible pour nos sens, et configurées par exemple en sphères, ou en ellipsoïdes, soit à deux axes, soit à trois axes, ou suivant toute autre forme rentrante que l'on voudra imaginer. Supposez ensuite que chaque espèce de ces particules soit assemblée, et maintenue, en systèmes continus de dimension sensible, par des forces répulsives, calorifiques ou autres, qui balanceraient leurs attractions mutuelles, ou en les disséminant dans des milieux fluides diaphanes incapables de les modifier par une action chimique, et n'exerçant non plus aucune action propre de déviation sur la lumière polarisée. Je dis que tous les systèmes matériels ainsi formés présenteront des propriétés optiques pareilles à celles des *liquides* actifs que nous observons (*); c'est-à-dire que chacun d'eux imprimera aux plans de polarisation des rayons lumineux des déviations de même sens à toutes les épaisseurs où on l'observera; que la grandeur de ces déviations y sera proportionnelle à la masse totale des particules actives, traversées soit en continuité, soit en succession; et qu'enfin ces phénomènes s'y produiront sans changement sensible, dans l'état d'agitation ou de repos. Cela est évident, d'abord, pour les systèmes à molécules sphériques. Quant aux autres, pour leur faire produire les mêmes résultats, il faut leur attribuer des mouvements intestins, semblables à ceux que tout nous porte à admettre dans les corps réels, et appliquer à la disposition arbitrairement variable de leurs particules actives, les conséquences qui dérivent de la loi

(*) Je spécifie ici comme condition l'*état liquide*, pour éviter de faire intervenir dans cet exposé les propriétés polarisantes que la régularité de l'agrégation développe dans les corps cristallisés solides, propriétés qui modifient les phénomènes observables des déviations produites par l'action moléculaire, lorsqu'elles coexistent avec elle dans un même système matériel, comme je le montrerai plus loin.

des grands nombres. En effet, lorsqu'un rayon polarisé, infiniment mince, traversera une épaisseur finie d'un de ces systèmes, composé de molécules actives toutes semblables, elles se présenteront sans doute à lui, dans toutes les positions imaginables, ce qui variera infiniment la longueur du trajet qu'il parcourra dans chacune d'elles, ainsi que l'amplitude de la déviation partielle qu'elles lui imprimeront individuellement. Mais, à cause de leur excessive petitesse, jointe à leur multitude presque infinie, dans toute épaisseur finie du système, le rapport des épaisseurs totales, aux quantités totales de matière active traversée, ne variera que par des fractions excessivement petites, comme des cent-millièmes, des millionièmes, ou moins encore; ce qui ne produirait que des inégalités de 1 centième, ou de 1 millième de millimètre, ou encore plus petites, dans une colonne de 1 mètre de longueur. Or, tous les pouvoirs rotatoires jusqu'ici observés, étant inappréciables aux sens, à travers des épaisseurs si faibles, de telles inégalités seront imperceptibles; de sorte que la proportionnalité des déviations aux épaisseurs totales paraîtra rigoureuse. Et ces déviations paraîtront aussi les mêmes si l'on agite mécaniquement la masse active, ou si on la laisse en repos apparent. Car, en l'agitant, on ne fait autre chose que varier les positions déjà infiniment diverses des molécules actives, ce qui, par la même loi des grands nombres, ne saurait changer sensiblement leur effet moyen. J'ai besoin de rappeler que je présente cette conception, non pas comme une réalité nécessaire, mais comme une simple possibilité mathématique, qui serait logiquement compatible avec tous les phénomènes observés. Sans doute, on pourra dire que c'est là seulement reculer la difficulté que nous éprouvons à concevoir la cause naturelle et primordiale de ces propriétés, puisque nous ne faisons ainsi que transporter aux molécules constituantes des masses actives les mêmes actions physiques que ces masses nous présentent; mais toute notre science ne

consiste que dans de pareilles réductions qui se succèdent indéfiniment, sans terme ni limite; et la pesanteur individuelle des molécules des corps est établie sur un raisonnement exactement pareil.

7. Concevant donc un pouvoir de déviation ainsi exercé successivement, sur le plan de polarisation d'un même rayon simple, par des molécules matérielles indépendantes les unes des autres, je vais établir théoriquement les résultats observables que ce pouvoir doit produire à travers des masses d'une épaisseur sensible. Je comparerai ensuite ces résultats aux faits réels, tant pour les cas où les molécules actives sont individuellement libres, que pour ceux où, sans être décomposées, elles s'engagent dans des combinaisons chimiques, avec les éléments actifs ou inactifs d'un milieu ambiant.

8. Je considère d'abord un liquide chimiquement homogène, dont tous les groupes moléculaires constituants sont également actifs. J'attribue à ce système une température constante et uniforme, ce que je ferai toujours, à moins que je n'avertisse spécialement du contraire. Ceci convenu, dans le trait de lumière supposé homogène, qui arrive à la pupille à travers le liquide, isolons, par la pensée, un rayon rectiligne, mathématique. Ce rayon n'entrera jamais seul dans la pupille : il fera toujours partie du cylindre lumineux, de dimension sensible, que l'ouverture de cet organe admet. On peut donc concevoir un tel cylindre comme composé d'une multitude d'autres, ayant des dimensions latérales très-grandes comparativement aux molécules constituantes du milieu actif, ou au moins du même ordre, et cependant, de même qu'elles, imperceptibles aux sens, sans être toutefois nulles, ni même infiniment petites, dans l'acception géométrique du mot. Chacun de ces filets lumineux, en traversant la masse totale de matière active, qui se rencontre sur sa route, éprouvera dans son plan de polarisation une déviation totale α, qui, en supposant le milieu

d'une épaisseur finie et constante, sera sensiblement égale pour tous les rayons de même nature qui entreront simultanément dans l'œil. Et, pour chaque épaisseur finie l, cette déviation α dépendra de la densité δ à laquelle le système actif se trouve actuellement amené, puisque la masse totale de matière active, qui entre dans le même volume d'un même cylindre élémentaire, varie proportionnellement à cette densité. Admettant donc que ces variations de δ soient opérées dans de telles conditions qu'elles influent seulement sur les intervalles des groupes actifs, sans modifier leur action propre sur la lumière polarisée, ce que l'on pourra reconnaître expérimentalement, comme je le dirai tout à l'heure, tous les effets ainsi produits par un même système actif, avec des épaisseurs et des densités diverses, se rattacheront les uns aux autres par l'individualité de l'action, qui les rendra proportionnels à la masse totale des groupes actifs contenus dans la longueur finie l, des filets liquides élémentaires d'égal diamètre, formés sous les diverses densités δ. Pour les lier ainsi dans une expression commune, soit $[\alpha]$ la déviation que le liquide homogène considéré imprimerait au plan de polarisation du rayon simple choisi comme type, en agissant sur lui, dans les mêmes circonstances, à travers l'unité d'épaisseur, et avec une densité idéale égale aussi à l'unité. Alors, la densité devenant δ, sans que l'énergie de l'action moléculaire change, la déviation à travers l'unité d'épaisseur sera $[\alpha]\,\delta$, proportionnellement à la masse de matière active contenue dans les deux colonnes fluides de dimension sensible, et d'égale longueur. Puis, cette longueur devenant l, pour la même densité, la déviation totale deviendra $[\alpha]\,l\delta$. Ayant donc désigné par α sa grandeur, telle qu'on l'observe dans ces nouvelles circonstances, on devra avoir (*)

$$[\alpha]\,l\,\delta = \alpha;$$

(*) J'ai présenté la démonstration de ce résultat à plusieurs reprises, et sous diverses formes, dans les *Mém. de l'Acad. des Sciences,* particulièrement

conséquemment

(1) $$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

Le second membre de cette équation (1) qui exprime $[\alpha]$ devra donc présenter toujours une même valeur numérique pour les diverses valeurs de δ et de l, lorsque les conditions qui servent de base à la formule seront réalisées; c'est-à-dire lorsque la diversité d'écartement donnée aux groupes actifs du liquide ne changera pas l'énergie individuelle de leur action sur la lumière polarisée. La quantité désignée ici par $[\alpha]$ constitue ce que j'ai appelé *le pouvoir rotatoire moléculaire ou spécifique des corps*.

9. Le seul moyen par lequel on puisse modifier la densité d'un liquide libre, sans changer la nature de ses éléments *pondérables*, c'est de lui faire subir des variations momentanées de température qui le contractent ou le dilatent, entre des limites assez restreintes pour qu'il revienne spontanément à son même état primitif, quand on le replace dans ses circonstances primordiales. Toutefois, ces réserves, qui déterminent l'identité de la restitution, n'assurent nullement que les molécules élémentaires du corps considéré n'éprouvent pas des changements temporaires dans leur constitution individuelle, pendant les variations de température que la masse subit. Les nombreuses expériences faites par M. V. Regnault sur les chaleurs spécifiques, avec des soins et une précision inusités, rendent au contraire infiniment vraisemblable la proposition inverse. Car elles lui ont fait

---

t. XIII, p. 116; t. XV, p. 100; t. XVI, pages 241 et suivantes. Mais le raisonnement sur lequel je le fonde ici me semble infiniment préférable, comme étant indépendant de toute hypothèse, et même de toute notion théorique sur le mode d'action par lequel les molécules actives influencent le principe lumineux. Ce raisonnement, établi sur la distinction des infiniment petits physiques et géométriques, est le même dont Poisson a fait usage pour réduire à des moyennes les actions élémentaires qui produisent les phénomènes magnétiques, les effets capillaires, et l'équilibre de la chaleur.

constater que la chaleur spécifique des corps, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré leur température, a deux fonctions distinctes entre lesquelles elle se partage : l'une ayant pour effet de dilater le corps, en forçant ses particules constituantes à s'écarter davantage les unes des autres ; l'autre, absorbée ou dissimulée pour ainsi dire, et s'associant à ces particules dans leurs conditions nouvelles de distance pour devenir un élément physique de leur constitution modifiée (*). Ce résultat est complétement conforme aux conceptions mécaniques employées par Laplace, et surtout par Poisson, pour établir les particularités mathématiques de l'équilibre et du mouvement de la chaleur dans les corps matériels. Or, la formule (1) que nous venons d'obtenir pour l'action optique des liquides homogènes rendra, dans beaucoup de cas, manifeste, la distinction de ces deux portions de la chaleur spécifique totale, et pourra même, dans quelques-uns, faire apprécier leur rapport. Car les valeurs de la densité δ étant déterminables par l'expérience pour les divers degrés de température que l'on fait successivement subir à un même liquide actif, sans y produire une altération permanente, si la valeur de $[\alpha]$, calculée avec ces densités δ, se montre variable, on sera certain qu'une portion quelconque de la chaleur spécifique totale s'est attachée aux particules constituantes et a modifié, au moins temporairement, leur constitution, puisqu'elle a changé une de leurs propriétés. Si, au contraire, la valeur de $[\alpha]$ se montre constante, on en pourra seulement conclure cette alternative, savoir : que la chaleur spécifique s'est employée tout entière pour dilater le liquide considéré, ou bien que si une portion s'est attachée aux particules, elle

(*) *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés*, par M. V. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXIII, 2[e] série, page 67 ; tome I, 3[e] série, pages 189, 200, 207 ; tome IX, 3[e] série, pages 334, 341, et *passim*.

n'a pas changé l'énergie de leur action sur la lumière polarisée.

10. Ces épreuves sont beaucoup plus sûres et plus sensibles qu'on ne serait porté à le croire, en considérant le peu d'étendue des variations que les densités des liquides éprouvent quand on ne les échauffe pas jusqu'au point de les convertir en vapeurs. Elles sont surtout faciles pour les liquides diaphanes, autres que les solutions d'acide tartrique, parce que la loi de dispersion des plans de polarisation qui leur est très-approximativement commune fait toujours naître, dans un certain azimut du prisme analyseur, une teinte extraordinaire bleu-violacée (gris de lin), qui suit le bleu foncé et précède le rouge par une transition immédiate, dont la perception fournit un indice fixe, d'une excessive délicatesse. Pour en donner la preuve, je rapporterai, comme exemple, l'expérience suivante, faite sur l'essence de térébenthine, quoiqu'elle ne présente qu'une simple approximation. J'ai rempli d'un certain échantillon de cette essence un tube de verre d'un calibre un peu large, ayant 146 $\frac{1}{4}$ millimètres de longueur, et pouvant être fermé par des obturateurs de glaces minces, à faces parallèles. J'ai observé le pouvoir optique de l'essence à travers ce tube à la température centésimale de 7°,5. La teinte extraordinaire bleu-violacée que j'ai prise pour indice s'est montrée dans l'azimut — 55 degrés ↖; c'est-à-dire, lorsque la section principale du prisme analyseur a été écartée de cette quantité du plan de polarisation primitif, en marchant vers la gauche de l'observateur. J'ai alors laissé l'alidade du prisme dans cette position; et, ayant renfermé le tube avec sa monture métallique dans un étui de fer-blanc de même calibre, j'ai porté le tout dans un bain d'eau dont j'ai progressivement élevé la température; puis, après un certain temps de séjour, j'ai enlevé l'étui et retiré le tube que j'ai reporté de nouveau, le plus vite possible, sur l'appareil optique dont l'alidade était restée fixe. Je ne puis pas assigner exactement

la température que l'essence avait acquise, n'ayant pas pris les dispositions nécessaires pour la mesurer, ni surtout pour la rendre stable ; mais je pus cependant m'en former une évaluation approchée, parce que, dans le premier moment où je remis le tube en observation, il n'était pas trop chaud pour qu'on pût le toucher avec les mains nues, de sorte que je suppose que sa température devait être peu éloignée de 50 ou 60 degrés. La teinte extraordinaire, qui était antérieurement bleu-violacée, parut aussitôt d'un beau rouge ; et, pour lui rendre son premier caractère, je dus ramener l'alidade, conséquemment la section principale du prisme analyseur, de 2° vers le plan de polarisation primitif. Ainsi, l'essence chaude déviait les plans de polarisation vers la gauche, moins que l'essence froide, de cette quantité, à travers une égale épaisseur ; et cette diminution de 2°, visiblement manifestée par le changement de la teinte, exprimait conséquemment le changement total qui s'était opéré dans le pouvoir de la colonne liquide, tant par la raréfaction due à l'élévation de la température sur une longueur égale, que par la modification propre que les molécules constituantes avaient pu éprouver. A mesure que la température s'abaissa, la nouvelle image bleu-violacée devint graduellement de plus en plus bleue ; et le lendemain, lorsque le liquide eut repris la température de 7°,5, je trouvai que pour la ramener à son caractère bleu-violacé primitif, il fallait accroître de nouveau l'azimut de 2° vers la gauche, c'est-à-dire le ramener à la même déviation où il s'était trouvé primitivement. Le changement opéré dans l'action de l'essence était donc temporaire, et ses particules n'avaient subi aucune modification permanente dans leur constitution. Je recommençai une seconde fois la même épreuve, en m'efforçant de rendre toutes les circonstances d'échauffement pareilles ; elle reproduisit exactement les mêmes résultats (*).

(*) Pour faire commodément ces expériences avec l'essence, je fixe d'a-

Toute imparfaite qu'est cette expérience sous le rapport de la mesure des températures, elle peut nous servir comme exemple de calcul. Soit $[\alpha]$ le pouvoir moléculaire de l'essence à la température la plus basse t où l'on commence l'expérience, $[\alpha]$ étant défini comme dans le § 8. On l'a observée dans le tube de la longueur l, sous sa densité actuelle δ, et l'on a trouvé qu'elle y produisait la déviation α sur le rayon type, qui était ici le rayon jaune pur; car dans la loi de dispersion générale réciproque au carré des accès, l'azimut de l'image bleu-violacée ou violet-bleuâtre est exactement celui de la déviation propre à cette espèce de rayons (*). Or, d'après le § 8, l'expression théorique de la déviation, dans de telles circonstances, est $[\alpha] l \delta$. Puis donc qu'on l'a observée égale à α, on devra avoir

$$\alpha = [\alpha] l \delta.$$

Ceci n'est qu'une application renversée de l'équation (1).

---

bord un des obturateurs du tube de verre par l'interposition d'une couche très-mince de solution de gomme arabique très-concentrée que j'étends seulement près de son contour extérieur, afin qu'en y appliquant le tube elle ne s'étende pas jusque dans l'intérieur de la surface que le liquide actif doit occuper. Après que cette couche est séchée, l'adhérence se maintient complète. Alors, avant de verser l'essence dans le tube par l'orifice resté ouvert, j'étends une couche pareille sur ses rebords, et je le remplis avec ménagement, jusqu'à ce que la colonne de liquide introduite le dépasse quelque peu, en s'élevant à son extrémité libre sous la forme d'un ménisque convexe. J'écrase alors ce ménisque en apposant l'obturateur, ce qui le fait adhérer ; et je complète cette adhérence au moyen de la vis de serrage qui termine le tube métallique enveloppant. Pour les expériences mentionnées ici, il est bon d'employer un tube de verre d'un calibre un peu large; alors on y peut laisser une bulle d'air qui offre au liquide un espace pour ses expansions. Si l'on avait spécialement en vue ces expériences, il serait plus sûr et plus commode d'adapter au tube une sorte de réservoir latéral pour ce même but. Mais chacun imaginera aisément les détails qui lui seront les plus convenables, et je ne mentionne ici ceux dont j'ai fait usage que pour préparer les dispositions meilleures qu'ils pourront employer.

(*) Cette proposition fondamentale a été établie théoriquement et confirmée ensuite par l'expérience dans le Mémoire *Sur la polarisation circulaire* inséré au tome XIII de la collection de l'Académie.

Maintenant on chauffe l'essence, et on la porte à la température t', où sa densité devient δ'; puis on l'observe de nouveau à travers le même tube que je suppose en verre, afin de pouvoir négliger sa dilatation longitudinale, dont il serait facile de tenir compte dans le cas où l'expérience serait faite avec assez de rigueur pour que cela parût nécessaire (*). Si le pouvoir moléculaire de l'essence n'a pas changé, la nouvelle déviation devra être $[\alpha]\, l\, \delta'$. Ainsi, en la désignant par α', on devra avoir

$$\alpha' = [\alpha]\, l\, \delta';$$

cette seconde équation, combinée avec la précédente, donne, en éliminant $[\alpha]$, qui est commun :

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\delta'}{\delta},$$

ou encore

$$\frac{\alpha' - \alpha}{\alpha} = \frac{\delta' - \delta}{\delta}.$$

La première relation montre que les déviations doivent être proportionnelles aux densités correspondantes; la seconde signifie que les variations de ces deux éléments doivent être exprimées par la même fraction.

Appliquons ceci à notre expérience. Nous avons eu d'abord la déviation primitive α égale à 55° vers la gauche; puis la déviation α' a été trouvée de 2° moindre, dans le même sens. Ainsi le rapport $\frac{\alpha' - \alpha}{\alpha}$ est ici $-\frac{2}{55}$ ou

(*) Soient l la longueur du tube à la température primitive t, et l' sa longueur à la température subséquente t'; on connaîtra l' en l par la dilatation linéaire que la matière du tube éprouve pour la différence de température $t' - t$; alors, afin de ramener les deux observations à une même épaisseur, on augmenterait la déviation primitive α d'une quantité proportionnelle à $l' - l$, ce qui la changerait en $\alpha \left(1 + \frac{l' - l}{l}\right)$, après quoi elle s'emploierait concurremment avec la déviation α' comme si on les eût observées toutes deux dans un même tube l' de longueur constante sous les densités respectives δ et δ'.

$-\frac{1}{27,5}$; c'est-à-dire que la déviation a diminué d'environ $\frac{1}{28}$. Or l'élévation $t'-t$ de sa température a dû être peu différente de 50 degrés; et, comme la densité de l'essence de térébenthine décroît d'environ $\frac{1}{14}$ en passant de 0 à 100 degrés, sa diminution, pour la moitié de cet intervalle, est aussi à peu près $\frac{1}{28}$, c'est-à-dire égale à l'affaiblissement du pouvoir rotatoire. Ainsi, à juger d'après ces nombres, toute la chaleur spécifique de l'essence serait employée à changer son volume, sans que sa constitution moléculaire en éprouvât aucun changement. Mais on conçoit que de tels résultats devraient s'établir par des mesures précises, en plaçant les tubes d'observations dans des enveloppes métalliques qui permettraient de les maintenir à des températures constantes et connues. J'ai, depuis longtemps, fait construire un appareil de ce genre, mais je n'ai pas eu le loisir d'en faire usage, et je dois craindre de n'en plus retrouver l'occasion.

11. Les solutions aqueuses d'acide tartrique présentent un effet inverse de celui que je viens de mentionner. Les déviations α d'un même rayon s'y montrent *croissantes* pour une même épaisseur, à mesure que la température s'élève, malgré la diminution de la densité qui devrait les affaiblir. On peut le constater instantanément, en chauffant pendant quelques minutes, avec une lampe à alcool, le tube qui les contient, tandis qu'il est placé sur l'appareil optique. L'accroissement des déviations se manifeste aussitôt, puis s'arrête après qu'on a retiré la lampe; et elles reviennent ensuite lentement à leur amplitude primitive à mesure que la température primitive se rétablit. La chaleur spécifique introduite dans ces solutions n'est donc pas, à beaucoup près, toute consommée pour leurs changements de volume. La constitution moléculaire de l'acide qu'elles contiennent en est momentanément modifiée, puisque c'est lui qui communique à l'eau le pouvoir rotatoire, en formant avec

elle une véritable combinaison, comme je le prouverai plus loin. On voit, par ces deux exemples, combien ce genre d'observations, qui nous fait assister, pour ainsi dire, aux modifications calorifiques des particules matérielles, pourrait nous donner de notions nouvelles sur la part qu'il faut attribuer au principe impondérable de la chaleur dans la constitution des corps, question qui est restée jusqu'à présent inaccessible aux autres épreuves physiques. Mais, pour prendre confiance dans les indications que peuvent fournir les caractères optiques sur ces phénomènes invisibles, il faut étendre leur théorie à d'autres applications plus sensibles, et c'est ce que je ferai dans ce qui va suivre.

12. La permanence, au moins très-approchée, de constitution que nous venons de reconnaître dans les molécules de l'essence de térébenthine, lorsqu'on accroît leurs distances mutuelles par une élévation modérée de température, fait concevoir comment elles conservent encore un pouvoir optique de même nature et de même sens, quand on les sépare les unes des autres au point de réduire leur ensemble à l'état de vapeur élastique en mouvement. La seule expérience de ce genre que l'on ait tentée, et qui a été malheureusement incomplète, fut faite en transmettant la vapeur de l'essence, par courant continu, à travers un tube métallique long de 15 mètres, enveloppé d'un autre tube où elle circulait d'abord, pour y maintenir une température extérieure suffisamment élevée. Après que tout l'air a été expulsé, on a observé que la colonne de vapeur en mouvement imprimait à la lumière polarisée une déviation très-notable, de même sens que celle du liquide, c'est-à-dire dirigée aussi vers la gauche, et produisant de même des images colorées de teintes variables, qui se succédaient suivant un ordre pareil quand la section principale du prisme analyseur était amenée progressivement dans divers azimuts autour du plan de polarisation primitif. Deux observateurs, qui m'assistaient dans l'expérience, furent émoins de ces faits.

Malheureusement, une explosion survenue dans l'appareil n'a pas permis de profiter des dispositions que j'avais préparées pour mesurer la température du courant et sa force élastique quand il serait arrivé à un état stable, ce qui aurait servi à calculer la densité de la vapeur, et à comparer l'énergie relative des états moléculaires dans deux états aussi différents d'un même corps. Si cette expérience était reprise et étendue aux diverses huiles essentielles actives, elle fournirait, sans doute, des résultats bien dignes d'intérêt, surtout en comparant les résultats qu'on obtiendrait tant sur ceux de ces corps qui peuvent subir une vaporisation ménagée, sans décomposition, que pour ceux que cette opération réitérée, ou prolongée, altère progressivement.

13. Mais déjà l'individualité de pouvoir que conservent les groupes actifs, dans cet état de séparation indéfinie où la vaporisation les amène, nous indique un moyen bien plus simple et bien plus commode de varier leurs intervalles sans altérer leur influence sur la lumière : c'est de les répandre par dilution dans un liquide inactif qui ne les modifie pas chimiquement; et cela nous offrira encore l'avantage de mettre en évidence le même genre d'action dans un grand nombre de substances habituellement solides et non transparentes, que nous ne pouvons liquéfier par la chaleur sans risquer de les altérer, ou qui, si elles sont transparentes à l'état solide, y sont en même temps cristallisées, ce qui y développe des phénomènes de polarisation propres à ce mode d'agrégation, par lesquels les effets de leur pouvoir moléculaire sont modifiés, ou même dissimulés complétement.

14. Pour plus de simplicité, admettons d'abord que le dissolvant employé n'entre pas en combinaison actuelle avec les groupes constituants de la substance active, et qu'il leur offre seulement un espace où ils peuvent se distribuer uniformément. Soient alors E le poids du liquide inactif em-

ployé, P le poids de la substance active qu'on y mêle, laquelle pourra être indifféremment liquide ou solide; et faisons, pour abréger,

$$\varepsilon = \frac{P}{P + E};$$

ε représentera la proportion pondérale de la substance active contenue dans chaque unité de poids *du mélange*. Désignons, comme précédemment, par $[\alpha]$ la déviation que cette substance imprimerait au rayon simple choisi pour type, si l'on pouvait l'observer isolément, à *l'état de désagrégation*, à travers l'unité d'épaisseur, et sous une densité idéale égale à 1. Alors, en admettant que la densité du mélange soit δ, et qu'on l'observe à travers un tube d'une longueur l, la déviation totale qu'il imprimerait au rayon type, dans ces circonstances, s'il était entièrement formé de la substance active, serait $[\alpha]\, l\, \delta$, comme précédemment. Mais la déviation α, réellement opérée, sera moindre que ce produit, dans la proportion de ε à 1; c'est-à-dire proportionnellement à la masse relative des groupes actifs actuellement contenus dans la masse totale de la longueur l, sous la densité δ considérée. Ainsi elle sera seulement $[\alpha]\, l\, \varepsilon\, \delta$. Puis donc que nous la désignons par α, on aura, en dégageant $[\alpha]$ de cette égalité,

(2) $$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta},$$

ou si l'on veut

(2) $$[\alpha] = \frac{\alpha (P + E)}{P\, l\, \delta}.$$

Le second membre de cette nouvelle équation est encore composé tout entier de quantités observables. En le calculant, d'après l'expérience, pour diverses valeurs de ses éléments l, ε, δ et α, il devra toujours présenter une valeur constante, lorsque les conditions physiques prises pour bases du raisonnement seront réalisées; c'est-à-dire lorsque les groupes actifs n'auront fait que se répandre dans le

milieu inactif sans en être chimiquement modifiés, et sans modifier non plus l'inactivité primitive qu'on lui supposait pour la lumière; ou encore, si la combinaison que l'on pourrait présumer s'effectuer entre les deux substances, est assez faible pour que ces deux genres de modifications soient inappréciables, ce qui étend beaucoup les cas d'application. Lorsque la substance active est observée isolément, E devient nul, ce qui rend ε égal à 1, et l'expression de $[\alpha]$ rentre dans la précédente (1) du § 8, comme cela devait avoir lieu d'après l'identité de circonstances où l'expérience se trouve ramenée. Cette expression de $[\alpha]$, donnée par l'équation (2), nous reproduit ainsi plus généralement *le pouvoir rotatoire moléculaire ou spécifique des corps*, que ne faisait l'équation (1), qui supposait la substance active observée isolément à l'état liquide.

15. Je rapporterai, comme exemple, une application très-simple qui confirme la justesse d'association de tous ses éléments. On a deux tubes cylindriques A, B, dont les longueurs sont l_1 et l_2, celle-ci plus grande que la première. On remplit A d'un liquide actif, et l'on en verse la même longueur l_1 dans le tube B; puis on achève de remplir B avec un liquide inactif qui n'a sur l'autre qu'une action chimique nulle ou insensible. On observe alors A qui imprime la déviation α_1 au rayon type; puis B qui imprime la déviation α_2 à ce même rayon. L'expérience donne toujours $\alpha_2 = \alpha_1$. Je dis que c'est là une conséquence de la formule (2).

Pour le prouver nommons δ_1 la densité propre du liquide actif dans les circonstances où on l'emploie. Puisqu'il produit la déviation α_1 à travers l'épaisseur l_1 quand on l'observe seul, si l'on désigne par $[\alpha]_1$ son pouvoir moléculaire propre, on aura par la formule (1) ou par la formule (2) appliquée à ces circonstances

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1}{l_1 \delta_1}.$$

Soient P_1 le poids absolu de ce même liquide actif qui occupe la longueur l_1 dans le tube B, et V_1 le volume qu'y occupe ce poids. On aura évidemment

$$P_1 = V_1 \delta_1;$$

à ce poids P_1 on ajoute un certain poids P_2 du liquide inactif, qui achève de remplir le tube B. Soit V_2 le volume total du mélange, amené ainsi à la longueur totale l_2; et soit aussi δ_2 sa densité, qui peut s'établir avec ou sans modification des volumes partiels. On aura encore

$$P_1 + P_2 = V_2 \delta_2.$$

Voilà les circonstances assignées à l'expérience. Pour en calculer le résultat théorique, il faut chercher la proportion pondérale ε_2 de la substance active dans le système mixte. Son expression est évidemment

$$\varepsilon_2 = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{V_1 \delta_1}{V_2 \delta_2}.$$

Maintenant, le pouvoir moléculaire propre de cette substance étant $[\alpha]_1$, sa présence pour la proportion ε_2, dans le système dont la densité est δ_2, produira, à travers l'épaisseur l_2, la déviation $[\alpha]_1 \varepsilon_2 l_2 \delta_2$; de sorte que si l'on nomme α_2 cette déviation résultante, on devra avoir

$$\alpha_2 = [\alpha]_1 \varepsilon_2 l_2 \delta_2.$$

En remplaçant $[\alpha]_1$ et ε_2 par leurs expressions ci-dessus formées, les densités δ_1 et δ_2 disparaissent, et il reste

$$\alpha = \alpha_1 \frac{V_1 l_2}{V_2 l_1}.$$

Mais, puisque les volumes V_1, V_2 sont mesurés tous deux dans un même tube cylindrique B, où ils occupent respectivement les longueurs l_1 et l_2, ils sont proportionnels à ces longueurs, ce qui donne

$$\frac{V_1 l_2}{V_2 l_1} = 1;$$

conséquemment

$$\alpha_2 = \alpha_1,$$

ce qui est précisément le résultat observé.

J'ai fait très-anciennement cette expérience, en mêlant de l'essence de térébenthine avec de l huile d'olive décolorée par une longue exposition à la radiation solaire. On peut la répéter très-aisément sur des solutions aqueuses de sucre de canne, de fécule, ou de dextrine, que l'on étend d'eau à une température constante. Toutefois, quand on apporte à l'observation des soins minutieux, on reconnait, ou plutôt on soupçonne une inégalité très-petite entre α_1 et α_2, lorsque la solution primitive est très-concentrée; ce qui provient d'une faible réaction qui s'opère alors entre la substance active et l'eau mise en sa présence, comme nous le constaterons bientôt sur d'autres exemples, où une telle réaction devient indubitable.

16. Voici une autre application plus complexe de la formule (2), qui est curieuse et importante par les résultats qu'elle fournit.

On a deux liquides actifs qui peuvent se mêler l'un à l'autre sans réaction chimique sensible, au moins pendant un court espace de temps. Ce seront, par exemple, de l'essence de térébenthine et de l'essence de citron. Soient δ_1, δ_2 leurs densités propres à la température commune et constante où l'on opère. On observe successivement les déviations que ces liquides impriment au rayon type dans des tubes de longueurs connues, et l'on ramène ces résultats à une même épaisseur L par la loi de proportionnalité. Soient α_1, α_2 les déviations correspondantes ainsi déduites. Si l'on nomme $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$ les pouvoirs rotatoires propres des deux liquides, on aura par ces observations

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1}{L\,\delta_1}; \qquad [\alpha]_2 = \frac{\alpha_2}{L\,\delta_2}.$$

Maintenant, on prend du premier liquide un poids P_1, du

second un poids P_2, puis on les mêle, et il en résulte un liquide mixte qui a la densité δ. On demande quelle sera la déviation α imprimée au rayon type par ce système, quand on l'observera à travers un tube de la longueur l?

Je cherche d'abord les proportions pondérales ε_1, ε_2 des deux liquides dans le mélange formé sous ces conditions. Elles seront évidemment :

$$\varepsilon_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$$

alors ce mélange ayant la densité δ, lorsqu'on l'observera à travers la longueur l, chacun des deux liquides y produira individuellement la déviation partielle qui est propre à sa nature et à sa proportion pondérale. Cela donnera, pour le premier, $[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta$; pour le second, $[\alpha]_2 \varepsilon_2 l\delta$. La somme de ces deux quantités composera donc la déviation totale qu'on devra observer dans ces circonstances; et puisque nous la désignons par α, on devra avoir

$$[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta + [\alpha]_2 \varepsilon_2 l\delta = \alpha.$$

En mettant pour $[\alpha]_1$, ε_1; $[\alpha]_2$, ε_2, leurs expressions précédemment formées, et passant les facteurs communs dans le second membre, cette équation devient

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{\delta_2} = \alpha \frac{(P_1 + P_2) L}{l\delta}.$$

Comme application spéciale, proposons-nous de former le mélange dans des proportions telles que la déviation résultante α soit exactement nulle pour le rayon type. La condition de ce résultat sera évidemment

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \frac{\alpha_2 P_2}{\delta_2} = 0.$$

Les rapports $\frac{P_1}{\delta_1}$, $\frac{P_2}{\delta_2}$ étant essentiellement positifs, la compensation demandée ne peut avoir lieu que si les déviations α_1, α_2 sont de signe contraire, c'est-à-dire si les deux liquides mélangés dévient le plan de polarisation du rayon type en des sens différents. Les huiles essentielles de téré-

conséquemment

$$\alpha_2 = \alpha_1,$$

ce qui est précisément le résultat observé.

J'ai fait très-anciennement cette expérience, en mêlant de l'essence de térébenthine avec de l'huile d'olive décolorée par une longue exposition à la radiation solaire. On peut la répéter très-aisément sur des solutions aqueuses de sucre de canne, de fécule, ou de dextrine, que l'on étend d'eau à une température constante. Toutefois, quand on apporte à l'observation des soins minutieux, on reconnaît, ou plutôt on soupçonne une inégalité très-petite entre α_1 et α_2, lorsque la solution primitive est très-concentrée; ce qui provient d'une faible réaction qui s'opère alors entre la substance active et l'eau mise en sa présence, comme nous le constaterons bientôt sur d'autres exemples, où une telle réaction devient indubitable.

16. Voici une autre application plus complexe de la formule (2), qui est curieuse et importante par les résultats qu'elle fournit.

On a deux liquides actifs qui peuvent se mêler l'un à l'autre sans réaction chimique sensible, au moins pendant un court espace de temps. Ce seront, par exemple, de l'essence de térébenthine et de l'essence de citron. Soient δ_1, δ_2 leurs densités propres à la température commune et constante où l'on opère. On observe successivement les déviations que ces liquides impriment au rayon type dans des tubes de longueurs connues, et l'on ramène ces résultats à une même épaisseur L par la loi de proportionnalité. Soient α_1, α_2 les déviations correspondantes ainsi déduites. Si l'on nomme $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$ les pouvoirs rotatoires propres des deux liquides, on aura par ces observations

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1}{L\,\delta_1}; \qquad [\alpha]_2 = \frac{\alpha_2}{L\,\delta_2}.$$

Maintenant, on prend du premier liquide un poids P_1, du

second un poids P_2, puis on les mêle, et il en résulte un liquide mixte qui a la densité δ. On demande quelle sera la déviation α imprimée au rayon type par ce système, quand on l'observera à travers un tube de la longueur l?

Je cherche d'abord les proportions pondérales ε_1, ε_2 des deux liquides dans le mélange formé sous ces conditions. Elles seront évidemment :

$$\varepsilon_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$$

alors ce mélange ayant la densité δ, lorsqu'on l'observera à travers la longueur l, chacun des deux liquides y produira individuellement la déviation partielle qui est propre à sa nature et à sa proportion pondérale. Cela donnera, pour le premier, $[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta$; pour le second, $[\alpha]_2 \varepsilon_2 l\delta$. La somme de ces deux quantités composera donc la déviation totale qu'on devra observer dans ces circonstances; et puisque nous la désignons par α, on devra avoir

$$[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta + [\alpha]_2 \varepsilon_2 l\delta = \alpha.$$

En mettant pour $[\alpha]_1$, ε_1; $[\alpha]_2$, ε_2, leurs expressions précédemment formées, et passant les facteurs communs dans le second membre, cette équation devient

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{\delta_2} = \alpha \cdot \frac{(P_1 + P_2) L}{l\delta}.$$

Comme application spéciale, proposons-nous de former le mélange dans des proportions telles que la déviation résultante α soit exactement nulle pour le rayon type. La condition de ce résultat sera évidemment

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \frac{\alpha_2 P_2}{\delta_2} = 0.$$

Les rapports $\frac{P_1}{\delta_1}$, $\frac{P_2}{\delta_2}$ étant essentiellement positifs, la compensation demandée ne peut avoir lieu que si les déviations α_1, α_2 sont de signe contraire, c'est-à-dire si les deux liquides mélangés dévient le plan de polarisation du rayon type en des sens différents. Les huiles essentielles de téré-

benthine et de citron sont dans ce cas. La première dévie les plans de tous les rayons, vers la gauche; la seconde, vers la droite, de l'observateur.

Quant aux proportions du mélange, soit V_1 le volume du premier liquide qu'occupe le poids P_1, à la température où l'on opère, et V_2 le volume analogue occupé par le poids P_2, on aura évidemment

$$P_1 = V_1 \delta_1 ; \quad P_2 = V_2 \delta_2 .$$

Ces expressions des poids P_1, P_2, étant substituées dans notre équation de condition, les densités disparaissent, et il reste

$$\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 = 0 ,$$

c'est-à-dire qu'il faut mêler les deux liquides, en proportions de volume réciproques aux déviations qu'ils impriment, dans des tubes d'égale longueur, au rayon type pour lequel on veut compenser leurs actions.

17. J'ai publié les détails d'une expérience pareille sur les huiles essentielles de citron et de térébenthine, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. II, p. 540 et suivantes. J'en rappellerai seulement ici les résultats généraux. La compensation fut établie pour le rayon rouge, transmis à travers un même verre coloré par le protoxyde de cuivre. Elle se trouva très-exacte *pour lui,* quand le mélange eut été opéré suivant les rapports de volume que la formule indique. Mais elle ne se trouva pas tout à fait complète pour les autres rayons du spectre. Car, en plaçant la section principale du prisme analyseur dans le plan de polarisation primitif du faisceau incident, l'image extraordinaire, qui aurait dû être nulle si la compensation des déviations eût été générale, se montra très-faible, mais sensible; de sorte qu'en écartant quelque peu le prisme à droite ou à gauche de cet azimut primitif, on observait distinctement, dans l'image extraordinaire devenue plus abondante, de faibles indices de coloration, qui disparaissaient

bientôt quand l'azimut continuait de croître dans l'un ou l'autre sens. Cette expérience prouve donc que la dispersion des plans de polarisation ne s'opère pas rigoureusement, mais seulement à très-peu près, suivant la même loi dans les deux essences, et sans doute dans les autres substances douées de pouvoirs rotatoires. Ainsi, la réciprocité de cette dispersion aux carrés des longueurs des accès n'est qu'une approximation d'une application très-générale, et non pas une propriété du principe lumineux, comme on avait pu jusque-là le supposer ou l'espérer. C'est ce que les observations faites sur les solutions aqueuses d'acide tartrique ont mis depuis dans une complète évidence, puisque la dispersion des plans de polarisation s'y opère suivant des lois tout à fait différentes. Mais, avant que l'on connût ces derniers phénomènes, les dispersions qu'on observe dans tous les autres liquides actifs incolores produisent des successions de teintes si approximativement semblables, quand le prisme analyseur accomplit sa période révolutive, qu'on aurait pu les croire identiques, et que l'on peut même, sans inconvénient, les employer comme telles dans une multitude d'observations. L'exacte restitution du rayon type à son plan de polarisation primitif, dans le système mixte composé d'après la proportion théorique des volumes, et le retour approximatif au même plan qui s'opère dans l'ensemble des autres rayons, attestent le caractère moléculaire de ce genre d'action par l'épreuve la plus rigoureuse qu'on puisse concevoir, puisque ces restitutions ne s'effectuent que par l'équivalence finale d'une multitude presque infinie de déviations de sens contraires, éprouvées successivement par les éléments lumineux pendant toute la longueur de leur trajet (*).

(*) Je viens de répéter cette expérience sur deux liquides dont le mode de dispersion devait se présumer, et s'est trouvé en effet beaucoup plus semblable. Le premier, que je désignerai par S, était du sirop de sucre de cannes pur, étendu d'eau. Le second, que j'appellerai S', était un autre sirop de ce même sucre que M. Soubeiran avait interverti par l'acide chlorhydrique, puis saturé par un grand excès de marbre très-pur, de sorte qu'il consistait

— $\frac{1}{27,5}$; c'est-à-dire que la déviation a diminué d'environ $\frac{1}{28}$. Or l'élévation $t' - t$ de sa température a dû être peu différente de 50 degrés ; et, comme la densité de l'essence de térébenthine décroît d'environ $\frac{1}{14}$ en passant de 0 à 100 degrés, sa diminution, pour la moitié de cet intervalle, est aussi à peu près $\frac{1}{28}$, c'est-à-dire égale à l'affaiblissement du pouvoir rotatoire. Ainsi, à juger d'après ces nombres, toute la chaleur spécifique de l'essence serait employée à changer son volume, sans que sa constitution moléculaire en éprouvât aucun changement. Mais on conçoit que de tels résultats devraient s'établir par des mesures précises, en plaçant les tubes d'observations dans des enveloppes métalliques qui permettraient de les maintenir à des températures constantes et connues. J'ai, depuis longtemps, fait construire un appareil de ce genre, mais je n'ai pas eu le loisir d'en faire usage, et je dois craindre de n'en plus retrouver l'occasion.

11. Les solutions aqueuses d'acide tartrique présentent un effet inverse de celui que je viens de mentionner. Les déviations α d'un même rayon s'y montrent *croissantes* pour une même épaisseur, à mesure que la température s'élève, malgré la diminution de la densité qui devrait les affaiblir. On peut le constater instantanément, en chauffant pendant quelques minutes, avec une lampe à alcool, le tube qui les contient, tandis qu'il est placé sur l'appareil optique. L'accroissement des déviations se manifeste aussitôt, puis s'arrête après qu'on a retiré la lampe ; et elles reviennent ensuite lentement à leur amplitude primitive à mesure que la température primitive se rétablit. La chaleur spécifique introduite dans ces solutions n'est donc pas, à beaucoup près, toute consommée pour leurs changements de volume. La constitution moléculaire de l'acide qu'elles contiennent en est momentanément modifiée, puisque c'est lui qui communique à l'eau le pouvoir rotatoire, en formant avec

elle une véritable combinaison, comme je le prouverai plus loin. On voit, par ces deux exemples, combien ce genre d'observations, qui nous fait assister, pour ainsi dire, aux modifications calorifiques des particules matérielles, pourrait nous donner de notions nouvelles sur la part qu'il faut attribuer au principe impondérable de la chaleur dans la constitution des corps, question qui est restée jusqu'à présent inaccessible aux autres épreuves physiques. Mais, pour prendre confiance dans les indications que peuvent fournir les caractères optiques sur ces phénomènes invisibles, il faut étendre leur théorie à d'autres applications plus sensibles, et c'est ce que je ferai dans ce qui va suivre.

12. La permanence, au moins très-approchée, de constitution que nous venons de reconnaître dans les molécules de l'essence de térébenthine, lorsqu'on accroît leurs distances mutuelles par une élévation modérée de température, fait concevoir comment elles conservent encore un pouvoir optique de même nature et de même sens, quand on les sépare les unes des autres au point de réduire leur ensemble à l'état de vapeur élastique en mouvement. La seule expérience de ce genre que l'on ait tentée, et qui a été malheureusement incomplète, fut faite en transmettant la vapeur de l'essence, par courant continu, à travers un tube métallique long de 15 mètres, enveloppé d'un autre tube où elle circulait d'abord, pour y maintenir une température extérieure suffisamment élevée. Après que tout l'air a été expulsé, on a observé que la colonne de vapeur en mouvement imprimait à la lumière polarisée une déviation très-notable, de même sens que celle du liquide, c'est-à-dire dirigée aussi vers la gauche, et produisant de même des images colorées de teintes variables, qui se succédaient suivant un ordre pareil quand la section principale du prisme analyseur était amenée progressivement dans divers azimuts autour du plan de polarisation primitif. Deux observateurs, qui m'assistaient dans l'expérience, furent émoins de ces faits.

Malheureusement, une explosion survenue dans l'appareil n'a pas permis de profiter des dispositions que j'avais préparées pour mesurer la température du courant et sa force élastique quand il serait arrivé à un état stable, ce qui aurait servi à calculer la densité de la vapeur, et à comparer l'énergie relative des états moléculaires dans deux états aussi différents d'un même corps. Si cette expérience était reprise et étendue aux diverses huiles essentielles actives, elle fournirait, sans doute, des résultats bien dignes d'intérêt, surtout en comparant les résultats qu'on obtiendrait tant sur ceux de ces corps qui peuvent subir une vaporisation ménagée, sans décomposition, que pour ceux que cette opération réitérée, ou prolongée, altère progressivement.

13. Mais déjà l'individualité de pouvoir que conservent les groupes actifs, dans cet état de séparation indéfinie où la vaporisation les amène, nous indique un moyen bien plus simple et bien plus commode de varier leurs intervalles sans altérer leur influence sur la lumière : c'est de les répandre par dilution dans un liquide inactif qui ne les modifie pas chimiquement; et cela nous offrira encore l'avantage de mettre en évidence le même genre d'action dans un grand nombre de substances habituellement solides et non transparentes, que nous ne pouvons liquéfier par la chaleur sans risquer de les altérer, ou qui, si elles sont transparentes à l'état solide, y sont en même temps cristallisées, ce qui y développe des phénomènes de polarisation propres à ce mode d'agrégation, par lesquels les effets de leur pouvoir moléculaire sont modifiés, ou même dissimulés complétement.

14. Pour plus de simplicité, admettons d'abord que le dissolvant employé n'entre pas en combinaison actuelle avec les groupes constituants de la substance active, et qu'il leur offre seulement un espace où ils peuvent se distribuer uniformément. Soient alors E le poids du liquide inactif em-

ployé, P le poids de la substance active qu'on y mêle, laquelle pourra être indifféremment liquide ou solide; et faisons, pour abréger,

$$\varepsilon = \frac{P}{P + E};$$

ε représentera la proportion pondérale de la substance active contenue dans chaque unité de poids *du mélange.* Désignons, comme précédemment, par $[\alpha]$ la déviation que cette substance imprimerait au rayon simple choisi pour type, si l'on pouvait l'observer isolément, à *l'état de désagrégation,* à travers l'unité d'épaisseur, et sous une densité idéale égale à 1. Alors, en admettant que la densité du mélange soit δ, et qu'on l'observe à travers un tube d'une longueur l, la déviation totale qu'il imprimerait au rayon type, dans ces circonstances, s'il était entièrement formé de la substance active, serait $[\alpha]\, l\, \delta$, comme précédemment. Mais la déviation α, réellement opérée, sera moindre que ce produit, dans la proportion de ε à 1; c'est-à-dire proportionnellement à la masse relative des groupes actifs actuellement contenus dans la masse totale de la longueur l, sous la densité δ considérée. Ainsi elle sera seulement $[\alpha]\, l\, \varepsilon\, \delta$. Puis donc que nous la désignons par α, on aura, en dégageant $[\alpha]$ de cette égalité,

(2) $$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon \delta},$$

ou si l'on veut

(2) $$[\alpha] = \frac{\alpha (P + E)}{P l \delta}.$$

Le second membre de cette nouvelle équation est encore composé tout entier de quantités observables. En le calculant, d'après l'expérience, pour diverses valeurs de ses éléments l, ε, δ et α, il devra toujours présenter une valeur constante, lorsque les conditions physiques prises pour bases du raisonnement seront réalisées; c'est-à-dire lorsque les groupes actifs n'auront fait que se répandre dans le

milieu inactif sans en être chimiquement modifiés, et sans modifier non plus l'inactivité primitive qu'on lui supposait pour la lumière; ou encore, si la combinaison que l'on pourrait présumer s'effectuer entre les deux substances, est assez faible pour que ces deux genres de modifications soient inappréciables, ce qui étend beaucoup les cas d'application. Lorsque la substance active est observée isolément, E devient nul, ce qui rend ε égal à 1, et l'expression de $[\alpha]$ rentre dans la précédente (1) du § 8, comme cela devait avoir lieu d'après l'identité de circonstances où l'expérience se trouve ramenée. Cette expression de $[\alpha]$, donnée par l'équation (2), nous reproduit ainsi plus généralement *le pouvoir rotatoire moléculaire ou spécifique des corps*, que ne faisait l'équation (1), qui supposait la substance active observée isolément à l'état liquide.

15. Je rapporterai, comme exemple, une application très-simple qui confirme la justesse d'association de tous ses éléments. On a deux tubes cylindriques A, B, dont les longueurs sont l_1 et l_2, celle-ci plus grande que la première. On remplit A d'un liquide actif, et l'on en verse la même longueur l_1 dans le tube B; puis on achève de remplir B avec un liquide inactif qui n'a sur l'autre qu'une action chimique nulle ou insensible. On observe alors A qui imprime la déviation α_1 au rayon type; puis B qui imprime la déviation α_2 à ce même rayon. L'expérience donne toujours $\alpha_2 = \alpha_1$. Je dis que c'est là une conséquence de la formule (2).

Pour le prouver nommons δ_1 la densité propre du liquide actif dans les circonstances où on l'emploie. Puisqu'il produit la déviation α_1 à travers l'épaisseur l_1 quand on l'observe seul, si l'on désigne par $[\alpha]_1$ son pouvoir moléculaire propre, on aura par la formule (1) ou par la formule (2) appliquée à ces circonstances

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1}{l_1 \delta_1}.$$

Soient P_1 le poids absolu de ce même liquide actif qui occupe la longueur l_1 dans le tube B, et V_1 le volume qu'y occupe ce poids. On aura évidemment

$$P_1 = V_1 \delta_1 ;$$

à ce poids P_1 on ajoute un certain poids P_2 du liquide inactif, qui achève de remplir le tube B. Soit V_2 le volume total du mélange, amené ainsi à la longueur totale l_2; et soit aussi δ_2 sa densité, qui peut s'établir avec ou sans modification des volumes partiels. On aura encore

$$P_1 + P_2 = V_2 \delta_2 .$$

Voilà les circonstances assignées à l'expérience. Pour en calculer le résultat théorique, il faut chercher la proportion pondérale ε_2 de la substance active dans le système mixte. Son expression est évidemment

$$\varepsilon_2 = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{V_1 \delta_1}{V_2 \delta_2} .$$

Maintenant, le pouvoir moléculaire propre de cette substance étant $[\alpha]_1$, sa présence pour la proportion ε_2, dans le système dont la densité est δ_2, produira, à travers l'épaisseur l_2, la déviation $[\alpha]_1 \varepsilon_2 l_2 \delta_2$; de sorte que si l'on nomme α_2 cette déviation résultante, on devra avoir

$$\alpha_2 = [\alpha]_1 \varepsilon_2 l_2 \delta_2 .$$

En remplaçant $[\alpha]_1$ et ε_2 par leurs expressions ci-dessus formées, les densités δ_1 et δ_2 disparaissent, et il reste

$$\alpha = \alpha_1 \frac{V_1 l_2}{V_2 l_1} .$$

Mais, puisque les volumes V_1, V_2 sont mesurés tous deux dans un même tube cylindrique B, où ils occupent respectivement les longueurs l_1 et l_2, ils sont proportionnels à ces longueurs, ce qui donne

$$\frac{V_1 l_2}{V_2 l_1} = 1 ;$$

conséquemment

$$\alpha_2 = \alpha_1,$$

ce qui est précisément le résultat observé.

J'ai fait très-anciennement cette expérience, en mêlant de l'essence de térébenthine avec de l'huile d'olive décolorée par une longue exposition à la radiation solaire. On peut la répéter très-aisément sur des solutions aqueuses de sucre de canne, de fécule, ou de dextrine, que l'on étend d'eau à une température constante. Toutefois, quand on apporte à l'observation des soins minutieux, on reconnaît, ou plutôt on soupçonne une inégalité très-petite entre α_1 et α_2, lorsque la solution primitive est très-concentrée; ce qui provient d'une faible réaction qui s'opère alors entre la substance active et l'eau mise en sa présence, comme nous le constaterons bientôt sur d'autres exemples, où une telle réaction devient indubitable.

16. Voici une autre application plus complexe de la formule (2), qui est curieuse et importante par les résultats qu'elle fournit.

On a deux liquides actifs qui peuvent se mêler l'un à l'autre sans réaction chimique sensible, au moins pendant un court espace de temps. Ce seront, par exemple, de l'essence de térébenthine et de l'essence de citron. Soient δ_1, δ_2 leurs densités propres à la température commune et constante où l'on opère. On observe successivement les déviations que ces liquides impriment au rayon type dans des tubes de longueurs connues, et l'on ramène ces résultats à une même épaisseur L par la loi de proportionnalité. Soient α_1, α_2 les déviations correspondantes ainsi déduites. Si l'on nomme $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$ les pouvoirs rotatoires propres des deux liquides, on aura par ces observations

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1}{L\,\delta_1}; \qquad [\alpha]_2 = \frac{\alpha_2}{L\,\delta_2}.$$

Maintenant, on prend du premier liquide un poids P_1, du

second un poids P_2, puis on les mêle, et il en résulte un liquide mixte qui a la densité δ. On demande quelle sera la déviation α imprimée au rayon type par ce système, quand on l'observera à travers un tube de la longueur l?

Je cherche d'abord les proportions pondérales ε_1, ε_2 des deux liquides dans le mélange formé sous ces conditions. Elles seront évidemment :

$$\varepsilon_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$$

alors ce mélange ayant la densité δ, lorsqu'on l'observera à travers la longueur l, chacun des deux liquides y produira individuellement la déviation partielle qui est propre à sa nature et à sa proportion pondérale. Cela donnera, pour le premier, $[\alpha]_1\, \varepsilon_1\, l\delta$; pour le second, $[\alpha]_2\, \varepsilon_2\, l\delta$. La somme de ces deux quantités composera donc la déviation totale qu'on devra observer dans ces circonstances; et puisque nous la désignons par α, on devra avoir

$$[\alpha]_1\, \varepsilon_1\, l\delta + [\alpha]_2\, \varepsilon_2\, l\delta = \alpha.$$

En mettant pour $[\alpha]_1$, ε_1; $[\alpha]_2$, ε_2, leurs expressions précédemment formées, et passant les facteurs communs dans le second membre, cette équation devient

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{\delta_2} = \alpha \cdot \frac{(P_1 + P_2)L}{l\delta}.$$

Comme application spéciale, proposons-nous de former le mélange dans des proportions telles que la déviation résultante α soit exactement nulle pour le rayon type. La condition de ce résultat sera évidemment

$$\alpha_1 \frac{P_1}{\delta_1} + \frac{\alpha_2 P_2}{\delta_2} = 0.$$

Les rapports $\frac{P_1}{\delta_1}$, $\frac{P_2}{\delta_2}$ étant essentiellement positifs, la compensation demandée ne peut avoir lieu que si les déviations α_1, α_2 sont de signe contraire, c'est-à-dire si les deux liquides mélangés dévient le plan de polarisation du rayon type en des sens différents. Les huiles essentielles de téré-

benthine et de citron sont dans ce cas. La première dévie les plans de tous les rayons, vers la gauche; la seconde, vers la droite, de l'observateur.

Quant aux proportions du mélange, soit V_1 le volume du premier liquide qu'occupe le poids P_1, à la température où l'on opère, et V_2 le volume analogue occupé par le poids P_2, on aura évidemment

$$P_1 = V_1 \delta_1; \qquad P_2 = V_2 \delta_2.$$

Ces expressions des poids P_1, P_2, étant substituées dans notre équation de condition, les densités disparaissent, et il reste

$$\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 = 0,$$

c'est-à-dire qu'il faut mêler les deux liquides, en proportions de volume réciproques aux déviations qu'ils impriment, dans des tubes d'égale longueur, au rayon type pour lequel on veut compenser leurs actions.

17. J'ai publié les détails d'une expérience pareille sur les huiles essentielles de citron et de térébenthine, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. II, p. 540 et suivantes. J'en rappellerai seulement ici les résultats généraux. La compensation fut établie pour le rayon rouge, transmis à travers un même verre coloré par le protoxyde de cuivre. Elle se trouva très-exacte *pour lui*, quand le mélange eut été opéré suivant les rapports de volume que la formule indique. Mais elle ne se trouva pas tout à fait complète pour les autres rayons du spectre. Car, en plaçant la section principale du prisme analyseur dans le plan de polarisation primitif du faisceau incident, l'image extraordinaire, qui aurait dû être nulle si la compensation des déviations eût été générale, se montra très-faible, mais sensible; de sorte qu'en écartant quelque peu le prisme à droite ou à gauche de cet azimut primitif, on observait distinctement, dans l'image extraordinaire devenue plus abondante, de faibles indices de coloration, qui disparaissaient

bientôt quand l'azimut continuait de croître dans l'un ou l'autre sens. Cette expérience prouve donc que la dispersion des plans de polarisation ne s'opère pas rigoureusement, mais seulement à très-peu près, suivant la même loi dans les deux essences, et sans doute dans les autres substances douées de pouvoirs rotatoires. Ainsi, la réciprocité de cette dispersion aux carrés des longueurs des accès n'est qu'une approximation d'une application très-générale, et non pas une propriété du principe lumineux, comme on avait pu jusque-là le supposer ou l'espérer. C'est ce que les observations faites sur les solutions aqueuses d'acide tartrique ont mis depuis dans une complète évidence, puisque la dispersion des plans de polarisation s'y opère suivant des lois tout à fait différentes. Mais, avant que l'on connût ces derniers phénomènes, les dispersions qu'on observe dans tous les autres liquides actifs incolores produisent des successions de teintes si approximativement semblables, quand le prisme analyseur accomplit sa période révolutive, qu'on aurait pu les croire identiques, et que l'on peut même, sans inconvénient, les employer comme telles dans une multitude d'observations. L'exacte restitution du rayon type à son plan de polarisation primitif, dans le système mixte composé d'après la proportion théorique des volumes, et le retour approximatif au même plan qui s'opère dans l'ensemble des autres rayons, attestent le caractère moléculaire de ce genre d'action par l'épreuve la plus rigoureuse qu'on puisse concevoir, puisque ces restitutions ne s'effectuent que par l'équivalence finale d'une multitude presque infinie de déviations de sens contraires, éprouvées successivement par les éléments lumineux pendant toute la longueur de leur trajet (*).

(*) Je viens de répéter cette expérience sur deux liquides dont le mode de dispersion devait se présumer, et s'est trouvé en effet beaucoup plus semblable. Le premier, que je désignerai par S, était du sirop de sucre de cannes pur, étendu d'eau. Le second, que j'appellerai S', était un autre sirop de ce même sucre que M. Soubeiran avait interverti par l'acide chlorhydrique, puis saturé par un grand excès de marbre très-pur, de sorte qu'il consistait

48. Mais les conditions physiques que nous avons assignées jusqu'ici à l'expérience sont encore très-particulières. Lorsqu'une substance active, solide ou liquide, est dissoute dans un liquide inactif, ou mêlée avec lui, de manière qu'il en résulte un liquide continu, dans lequel les groupes chimiques propres à chacun des deux corps conservent leur constitution primitive sans se décomposer mutuellement, c'est sans doute par une exception assez rare qu'on peut supposer que ces groupes s'insinuent les uns parmi les autres, et se répartissent avec uniformité dans tout l'espace qui leur est offert, en restant tout à fait insensibles à leur présence réciproque. On doit plutôt concevoir qu'en général ces groupes primitifs, ou seulement quelques-uns d'entre eux, entrent en combinaison actuelle, de manière à composer momentanément des groupes nouveaux, qui peuvent agir sur la lumière polarisée tout autrement que ceux dont ils dérivent; et cette conception renferme évidemment, comme cas particulier, celui de simple mélange

---

en une solution de sucre incristallisable mêlée de chlorure de chaux. Ces deux liquides ont été observés à l'œil nu, dans des tubes de verre de longueur presque égale, en prenant pour type des déviations la teinte extraordinaire violet-bleuâtre. Pour S′ la longueur était $146^{m},25$, et la déviation $-\ 25^{o},33$ ↖ dirigée vers la gauche de l'observateur. Pour S la longueur était $147^{m},75$, et la déviation $+\ 53$ ↗ dirigée vers la droite; ce qui, réduit à $146^{m},25$ par la loi de proportionnalité, devient $+\ 52^{o},46$ ↗. J'ai donc mêlé S′ à S dans des rapports de volume inverses de ces nombres, ou comme 207 à 100, et j'ai observé le mélange à travers un tube de 501^{mm} de longueur, ce qui faisait plus que tripler les effets de toutes les erreurs que j'avais pu commettre. La compensation s'est trouvée totale. L'image extraordinaire était nulle dans l'azimut de la polarisation primitive, et ne présentait aucune trace sensible de coloration hors de cet azimut, comme si l'on avait interposé un liquide complétement inactif dans le trajet du rayon. Mais je présume que la compensation se détruira avec le temps, soit par la fermentation spontanée du liquide S, soit par l'action que le chlorure pourra exercer sur lui, ce qui devra faire naître une résultante vers la gauche. C'est pourquoi j'ai conservé le mélange dans un grand verre simplement couvert par une capsule, en communication avec l'air, et je mentionnerai dans la suite ultérieure de ce Mémoire les effets qui s'y seront produits.

que nous avons considéré d'abord. Pour préparer des formules qui soient applicables à la généralité des expériences, il faut nécessairement les adapter à cette diversité possible d'états.

Afin de simplifier la question, j'admettrai que tous les systèmes considérés sont formés à une température constante, et qu'ils sont composés uniquement de la même substance active, successivement associée à des doses diverses, et progressivement croissantes d'un même liquide inactif, sous la seule condition que le système mixte puisse subsister à l'état de fluidité. Dans ces circonstances, toutes restreintes qu'elles sont, les chimistes croient que chaque milieu ainsi formé pourra simultanément contenir plusieurs combinaisons des deux corps, constituées suivant des proportions diverses de multiples simples. Quoiqu'une telle diversité semble plutôt pouvoir être amenée par l'effet progressif du temps et de circonstances variables, que devoir se produire dans une réaction commune et instantanée, je ne l'exclurai point. Mais j'admettrai que la constitution de chaque système mixte, quelle qu'elle soit, reste constante pendant qu'on observe son effet optique. Cela sera conforme à la réalité, pour les systèmes que nous considérerons, puisque leur action sur la lumière polarisée se retrouve toujours la même, quand on les replace dans les mêmes conditions de dosage et de température.

19. Prenant donc un quelconque de ces systèmes, avec sa constitution actuelle, aussi complexe qu'on voudra la supposer, il pourra arriver que la quantité employée du liquide inactif soit plus que suffisante, ou suffisante, ou insuffisante, pour saturer complétement la substance active qu'il renferme, dans l'état de combinaison, unique ou multiple, auquel elle est arrivée spontanément. Parmi ces trois cas supposables, lorsque le premier ou le second se trouvera réalisé, les groupes chimiques nouveaux formés par la substance active seront complets, et une addition ultérieure du liquide inactif ne les changera point. Dans le dernier cas.

au contraire, elle les changera. Ces deux phases de stabilité et d'instabilité donneront lieu à des effets optiques distincts, que je vais successivement caractériser par les formules qui y correspondent.

20. Dans la première, celle de sursaturation ou de saturation exacte, je suppose d'abord que la substance active forme avec le liquide inactif *une seule* espèce de combinaison, où chacune de ses particules sera unie à une certaine proportion fixe de ce liquide. Alors le reste de celui-ci qui n'aura pas été absorbé offrira un espace libre dans lequel les groupes combinés se répandront uniformément avec la constitution permanente qu'ils auront acquise. Pour exprimer ce résultat, soit P le poids total employé de la substance active, et nP le poids du liquide inactif qui est nécessaire pour saturer P dans le mode de combinaison uniforme que l'on suppose s'opérer. Le multiple n, qu'il soit entier ou fractionnaire, aura une valeur constante dans le cas de fixité de composition des groupes que nous admettons. Désignant donc par E le poids total employé du liquide inactif, chaque système pareil contiendra en somme le poids $P + nP$, ou $(n + 1)P$, de groupes combinés, et le poids $E - nP$ de liquide inactif libre, cette dernière quantité devant toujours être positive ou nulle, mais jamais négative pour les systèmes ici considérés. Cela posé, je fais, par abréviation :

$$\varepsilon = \frac{P}{P + E}; \qquad \varepsilon_1 = \frac{(n + 1)P}{P + E},$$

d'où résulte

$$\varepsilon_1 = (n + 1)\varepsilon.$$

ε représentera, comme précédemment, la proportion pondérale de la substance active contenue dans chaque unité de poids du système, et ε_1 sera la proportion pondérale des nouveaux groupes combinés qui s'y trouvent. Soit δ la densité actuelle de ce système, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, α la déviation qu'il imprime alors au rayon type. Comme les nouveaux groupes combinés

peuvent exercer sur la lumière polarisée une action généralement différente de celle qu'exerceraient les groupes primitifs de la substance active observée isolément, je désigne par $[\alpha]_1$ la déviation qui serait imprimée au rayon type, à travers l'unité d'épaisseur, par un système diaphane composé uniquement de ces nouveaux groupes, et ayant une densité idéale 1 à la température où l'on opère. Revenant alors au système proposé, puisque ces groupes y sont uniformément répandus dans un liquide inactif, qu'on suppose n'avoir plus d'action modifiante sur eux, le raisonnement du § 14 leur est applicable, c'est-à-dire que la déviation observée α devra être égale au produit $[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta$, dans de telles circonstances. Établissant donc cette égalité, puis substituant pour ε_1 sa valeur en ε, et dégageant $[\alpha]_1$, on obtiendra :

(3) $$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{(n+1)l\varepsilon\delta},$$

ou encore

(3) $$(n+1)[\alpha]_1 = \frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}.$$

La fonction $(n+1)\,[\alpha]_1$ est donc ici absolument de même forme que la fonction $[\alpha]$ du § 14; et, de même aussi, elle se compose tout entière de quantités observables. Or, puisque les nouveaux groupes formés sont supposés non modifiables par l'addition indéfinie des portions de E surabondantes à leur composition, $[\alpha]_1$ doit être constant par l'identité de ces groupes actifs, dans tous les systèmes pareils où E est en excès; et le multiple n doit y être aussi constant par la fixité de leur composition, dans ces mêmes systèmes. Donc, si l'on calcule la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ d'après les éléments observables qui la composent, on devra la trouver la même dans tous les systèmes dérivés ainsi les uns des autres par des additions progressives de E, quand les conditions physiques admises ici dans le raisonnement seront réalisées; c'est-à-dire, lorsque la

quantité employée du liquide inactif surpassera ou égalera la quantité nécessaire pour saturer l'affinité de la substance active mise en sa présence, dans l'espèce unique de combinaison fixe qu'elle est supposée former avec lui. Je comprends dans cet énoncé le cas d'égalité qui répond à la saturation exacte, parce qu'il est renfermé dans la même formule. En effet, si le poids E du liquide inactif est juste suffisant pour saturer P dans la combinaison formée, E devient égal à nP. En substituant cette valeur de E dans l'équation (3), le multiple $n + 1$ disparaît, et il reste pour ce cas particulier

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

L'expression de $[\alpha]_1$ coïncide alors avec celle de $[\alpha]$ donnée par l'équation (1) du § 8, pour les liquides actifs chimiquement homogènes. Cela devait ainsi arriver, puisque le système mixte se composant alors uniquement des nouveaux groupes formés, qui sont tous identiques, il devient chimiquement homogène comme l'équation (1) citée le supposait.

Si, ne limitant plus E, on suppose que les groupes primitifs de la substance active ne prennent en combinaison qu'une proportion nulle ou insensible du liquide inactif, n devient nul ou négligeable; et l'expression (3) de $[\alpha]_1$ se réduit à

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}, \qquad \text{ou encore } [\alpha]_1 = \frac{\alpha(\text{P} + \text{E})}{\text{P}l\delta};$$

elle se trouve alors identique à celle de $[\alpha]$ donnée par l'équation (2) du § 14, pour le cas où la substance active est répandue dans le liquide inactif par simple mélange, ce qui convient en effet à l'identité des circonstances introduites ainsi dans l'équation (3).

21. Je considère maintenant le cas général où le poids total P de la substance active se partagerait spontanément en un nombre quelconque de poids partiels P_1,

P_2, P_3, ..., P_i, lesquels formeraient autant de combinaisons fixes, mais diverses, avec des proportions pondérales du liquide inactif désignées par $n_1 P_1$, $n_2 P_2$, ..., $n_i P_i$; en admettant toujours que le poids total E de ce liquide surpasse ou égale la somme $n_1 P_1 + n_2 P_2 + \ldots + n_i P_i$, afin qu'il y ait sursaturation, ou saturation exacte, dans tous les systèmes ainsi composés. La condition de partage de P exigera d'abord qu'on ait

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \ldots + P_i;$$

ensuite les poids absolus des combinaisons partielles seront respectivement

$$(n_1 + 1)P_1, \quad (n_2 + 1)P_2, \ldots, \quad (n_i + 1)P_i;$$

et en désignant leurs proportions pondérales dans le système mixte, par la lettre ε successivement affectée des mêmes indices, on aura

$$\varepsilon_1 = \frac{(n_1 + 1)P_1}{P + E}, \quad \varepsilon_2 = \frac{(n_2 + 1)P_2}{P + E}, \ldots, \quad \varepsilon_i = \frac{(n_i + 1)P_i}{P + E}.$$

Soit δ la densité actuelle du système, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe; et nommons

$$[\alpha]_1, \quad [\alpha]_2, \ldots, \quad [\alpha]_i,$$

les déviations qui seraient imprimées au rayon type à travers l'unité d'épaisseur, par autant de systèmes diaphanes qui seraient composés uniquement d'une même espèce de ces groupes complexes, sous une même densité idéale égale à 1, à la température où l'on opère. Revenant alors au système proposé, puisque tous ces groupes y sont uniformément répandus dans un excédant quelconque du liquide qu'on suppose n'avoir plus d'action modifiante sur eux, la déviation observée α devra être égale à la somme de toutes les déviations partielles qu'ils peuvent individuellement produire, en raison de leurs proportions pondérales dans le système mixte, c'est-à-dire qu'on aura

$$[\alpha]_1 \varepsilon_1 l \delta + [\alpha]_2 \varepsilon_2 l \delta \ldots + [\alpha]_i \varepsilon_i l \delta = \alpha;$$

en mettant dans cette équation pour ε_1, ε_2, ..., ε_i, leurs ex-

pressions ci-dessus formées, on aura aisément

$$(4) \qquad (n_1+1)[\alpha]_1 \frac{P_1}{P} + (n_2+1)[\alpha]_2 \frac{P_2}{P} + \ldots + (n_i+1)[\alpha]_i \frac{P_i}{P} = \frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}.$$

Les rapports $\frac{P_1}{P}$, $\frac{P_2}{P}$, $\frac{P_3}{P}$ seront individuellement constants dans tous les systèmes de même nature qui seront sursaturés, ou seulement saturés de liquide inactif, puisque le poids P de la substance active y sera toujours partagé entre toutes les combinaisons dans les mêmes rapports, en vertu de la permanence qu'on leur attribue. Les pouvoirs propres $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2, \ldots, [\alpha]_i$ seront aussi constants par l'identité individuelle de leur composition ; et les multiples n_1, $n_2, \ldots$, n_i le seront également, puisqu'ils expriment les proportions fixes de liquide inactif qui entrent dans chacun de ces groupes. Le premier membre de l'équation (4) sera ainsi constant dans tous les systèmes pareils où E est en excès, et il en sera de même du second membre qui lui est égal. Donc, si l'on calcule la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$, d'après les éléments observables qui la composent, on devra la trouver la même dans tous les systèmes de même nature à combinaisons fixes, qui seront dérivés ainsi les uns des autres par des additions successives du liquide inactif, quand la quantité employée de ce liquide surpassera ou égalera celle qui est nécessaire pour compléter ces combinaisons. Le caractère optique qui signalera cet état complexe, mais fixe, sera donc le même que pour les systèmes à combinaison unique, ou pour de simples mélanges, puisqu'il sera exprimé par la constance de la même fonction, dont les valeurs absolues pourront seules différer dans ces différents systèmes, et pour ces divers états. En conséquence je la nommerai, par abréviation, la *fonction caractéristique* de chaque système.

22. Je considère maintenant la seconde phase phénoménale signalée § 19, celle où le poids employé E du liquide inactif est insuffisant pour saturer le poids P de

la substance active mise en sa présence. Alors, dans le système fluide que l'on suppose toujours résulter de leur association, P forme avec E des groupes chimiques, homogènes ou hétérogènes, qui sont, au moins en partie, incomplets; de sorte que toute addition ultérieure du liquide E change l'état moléculaire du système. Parmi tous les modes de constitution intestine qui pourraient, dans l'abstraction mécanique, s'établir sous cette influence d'affinités non satisfaites, j'en distinguerai trois que l'expérience habituelle des réactions chimiques rendrait physiquement les plus supposables, et je vais assigner les caractères optiques que leurs variations progressives doivent présenter.

23. On peut concevoir d'abord que le liquide E se partage également à toutes les molécules constituantes de la substance active, de manière à former avec elles autant de groupes chimiques identiques et non saturés. Alors le système mixte P + E étant chimiquement homogène, dans tous les états de non-saturation auxquels on peut l'amener progressivement, le raisonnement employé § 8 lui deviendra applicable pour chacun de ces dosages successifs. Si donc, ayant la densité δ, il imprime la déviation totale α au plan de polarisation du rayon type, quand on l'observe à travers l'épaisseur l, le pouvoir propre $[\alpha]_1$ des groupes chimiques qui le composent sera exprimé par la formule

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

Alors, à mesure que les doses relatives du liquide E varieront, en restant au-dessous du terme de saturation de P, la constitution individuelle des groupes mixtes variera; et sans doute leur pouvoir propre $[\alpha]_1$ variera aussi en conséquence, puisqu'il ne pourrait demeurer constant que par une exception toute spéciale parmi de tels changements. Mais sa variabilité, manifestée par celle du rapport $\frac{\alpha}{l\delta}$, sera

l'unique circonstance que l'on puisse constater, puisque les valeurs de ce rapport ne seront liées par aucune loi de succession que l'on puisse prévoir théoriquement.

24. Je pose maintenant un second cas, inverse du précédent : c'est que le liquide E ne se partage point également à toutes les molécules constituantes de P, mais est spécialement absorbé par quelques-unes qui forment avec lui une combinaison complète et saturée, assujettie à une certaine proportion fixe que je désigne par le multiple entier ou fractionnaire n. Alors la partie de P, qui n'entre pas dans cette combinaison, se répand dans le système en conservant ses propriétés optiques primitives. Je ne suppose point qu'il s'y dissolve en s'unissant par combinaison chimique avec les groupes complets déjà formés, parce qu'on reproduirait ainsi le cas du paragraphe précédent, avec la même indétermination.

Soient P_1, P_2 les deux portions dans lesquelles P se sépare. P_1 se combinant avec E à saturation suivant le rapport n, et P_2 restant libre, les conditions du phénomène seront

$$P = P_1 + P_2, \qquad E = nP_1.$$

Désignons comme précédemment par $[\alpha]_1$ le pouvoir rotatoire propre des nouveaux groupes formés, et par $[\alpha]$ le pouvoir analogue de la substance active observée à l'état d'isolement. Nommons δ la densité du système mixte, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, et α la déviation totale qu'il imprime au rayon type dans ces circonstances. Il sera facile, par les principes qui précèdent, de former l'expression théorique de α. Car, d'abord, le poids total des groupes combinés étant $P_1 + nP_1$, leur proportion pondérale dans le système mixte sera $\frac{P_1 + nP_1}{P + E}$; de sorte qu'ayant pour pouvoir propre $[\alpha]_1$, leur ensemble produira la déviation partielle $[\alpha]_1 \, l \, \delta \, \frac{(P_1 + nP_1)}{P + E}$. Ensuite le poids de la substance active resté libre étant P_2, sa pro-

portion pondérale dans le système sera $\frac{P_2}{P+E}$, ce qui produira la déviation partielle $[\alpha]\, l\delta\, \frac{P_2}{P+E}$. Puis donc que la somme de ces deux déviations doit composer la déviation totale α qu'on observe, la condition de cette égalité donnera, en passant dans le second membre, les facteurs communs

$$[\alpha]_1 (P_1 + n\, P_1) + [\alpha]\, P_2 = \frac{\alpha(P+E)}{l\delta}.$$

Les quantités P_1, P_2, dans lesquelles le poids total P se décompose, ne sont pas isolément connues, mais leur expression analytique se déduit des deux équations auxquelles nous les avons généralement assujetties. Car on en tire

$$P_1 = \frac{E}{n}, \quad P_2 = P - \frac{E}{n}.$$

Éliminant P_1 et P_2 par ces expressions, notre équation résultante prend la forme qui suit :

$$(5) \qquad [\alpha] + \frac{\{(n+1)[\alpha]_1 - [\alpha]\}}{n} \frac{E}{P} = \frac{\alpha(P+E)}{P\, l\delta}.$$

En admettant, comme nous le faisons, que l'on opère toujours à une même température, $[\alpha]$ sera constant par l'identité d'état que conserve la substance active à laquelle il appartient. $[\alpha]_1$ sera aussi constant, par l'identité de composition des nouveaux groupes complétement saturés que la portion P_1 de E est supposée former avec le liquide inactif. Enfin le multiple n sera pareillement constant, puisque la proportion dans laquelle se fait la combinaison est celle de la saturation complète. Conséquemment, lorsque le partage de la substance active s'opérera comme nous le supposons, si l'on répète l'expérience pour diverses valeurs de P et de E à la température constante adoptée, la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{P\, l\delta}$ devra se trouver variable, comme l'ordonnée

18. Mais les conditions physiques que nous avons assignées jusqu'ici à l'expérience sont encore très-particulières. Lorsqu'une substance active, solide ou liquide, est dissoute dans un liquide inactif, ou mêlée avec lui, de manière qu'il en résulte un liquide continu, dans lequel les groupes chimiques propres à chacun des deux corps conservent leur constitution primitive sans se décomposer mutuellement, c'est sans doute par une exception assez rare qu'on peut supposer que ces groupes s'insinuent les uns parmi les autres, et se répartissent avec uniformité dans tout l'espace qui leur est offert, en restant tout à fait insensibles à leur présence réciproque. On doit plutôt concevoir qu'en général ces groupes primitifs, ou seulement quelques-uns d'entre eux, entrent en combinaison actuelle, de manière à composer momentanément des groupes nouveaux, qui peuvent agir sur la lumière polarisée tout autrement que ceux dont ils dérivent; et cette conception renferme évidemment, comme cas particulier, celui de simple mélange

---

en une solution de sucre incristallisable mêlée de chlorure de chaux. Ces deux liquides ont été observés à l'œil nu, dans des tubes de verre de longueur presque égale, en prenant pour type des déviations la teinte extraordinaire violet-bleuâtre. Pour S′ la longueur était $146^{m},25$, et la déviation — $25^{o},33$ ↖ dirigée vers la gauche de l'observateur. Pour S la longueur était $147^{m},75$, et la déviation + 53 ↗ dirigée vers la droite; ce qui, réduit à $146^{m},25$ par la loi de proportionnalité, devient + $52^{o},46$ ↗. J'ai donc mêlé S′ à S dans des rapports de volume inverses de ces nombres, ou comme 207 à 100, et j'ai observé le mélange à travers un tube de 501^{mm} de longueur, ce qui faisait plus que tripler les effets de toutes les erreurs que j'avais pu commettre. La compensation s'est trouvée totale. L'image extraordinaire était nulle dans l'azimut de la polarisation primitive, et ne présentait aucune trace sensible de coloration hors de cet azimut, comme si l'on avait interposé un liquide complétement inactif dans le trajet du rayon. Mais je présume que la compensation se détruira avec le temps, soit par la fermentation spontanée du liquide S, soit par l'action que le chlorure pourra exercer sur lui, ce qui devra faire naître une résultante vers la gauche. C'est pourquoi j'ai conservé le mélange dans un grand verre simplement couvert par une capsule, en communication avec l'air, et je mentionnerai dans la suite ultérieure de ce Mémoire les effets qui s'y seront produits.

que nous avons considéré d'abord. Pour préparer des formules qui soient applicables à la généralité des expériences, il faut nécessairement les adapter à cette diversité possible d'états.

Afin de simplifier la question, j'admettrai que tous les systèmes considérés sont formés à une température constante, et qu'ils sont composés uniquement de la même substance active, successivement associée à des doses diverses, et progressivement croissantes d'un même liquide inactif, sous la seule condition que le système mixte puisse subsister à l'état de fluidité. Dans ces circonstances, toutes restreintes qu'elles sont, les chimistes croient que chaque milieu ainsi formé pourra simultanément contenir plusieurs combinaisons des deux corps, constituées suivant des proportions diverses de multiples simples. Quoiqu'une telle diversité semble plutôt pouvoir être amenée par l'effet progressif du temps et de circonstances variables, que devoir se produire dans une réaction commune et instantanée, je ne l'exclurai point. Mais j'admettrai que la constitution de chaque système mixte, quelle qu'elle soit, reste constante pendant qu'on observe son effet optique. Cela sera conforme à la réalité, pour les systèmes que nous considérerons, puisque leur action sur la lumière polarisée se retrouve toujours la même, quand on les replace dans les mêmes conditions de dosage et de température.

19. Prenant donc un quelconque de ces systèmes, avec sa constitution actuelle, aussi complexe qu'on voudra la supposer, il pourra arriver que la quantité employée du liquide inactif soit plus que suffisante, ou suffisante, ou insuffisante, pour saturer complétement la substance active qu'il renferme, dans l'état de combinaison, unique ou multiple, auquel elle est arrivée spontanément. Parmi ces trois cas supposables, lorsque le premier ou le second se trouvera réalisé, les groupes chimiques nouveaux formés par la substance active seront complets, et une addition ultérieure du liquide inactif ne les changera point. Dans le dernier cas,

au contraire, elle les changera. Ces deux phases de stabilité et d'instabilité donneront lieu à des effets optiques distincts, que je vais successivement caractériser par les formules qui y correspondent.

20. Dans la première, celle de sursaturation ou de saturation exacte, je suppose d'abord que la substance active forme avec le liquide inactif *une seule* espèce de combinaison, où chacune de ses particules sera unie à une certaine proportion fixe de ce liquide. Alors le reste de celui-ci qui n'aura pas été absorbé offrira un espace libre dans lequel les groupes combinés se répandront uniformément avec la constitution permanente qu'ils auront acquise. Pour exprimer ce résultat, soit P le poids total employé de la substance active, et nP le poids du liquide inactif qui est nécessaire pour saturer P dans le mode de combinaison uniforme que l'on suppose s'opérer. Le multiple n, qu'il soit entier ou fractionnaire, aura une valeur constante dans le cas de fixité de composition des groupes que nous admettons. Désignant donc par E le poids total employé du liquide inactif, chaque système pareil contiendra en somme le poids $P + nP$, ou $(n + 1) P$, de groupes combinés, et le poids $E - nP$ de liquide inactif libre, cette dernière quantité devant toujours être positive ou nulle, mais jamais négative pour les systèmes ici considérés. Cela posé, je fais, par abréviation :

$$\varepsilon = \frac{P}{P + E}; \qquad \varepsilon_1 = \frac{(n + 1) P}{P + E},$$

d'où résulte

$$\varepsilon_1 = (n + 1) \varepsilon.$$

ε représentera, comme précédemment, la proportion pondérale de la substance active contenue dans chaque unité de poids du système, et ε_1 sera la proportion pondérale des nouveaux groupes combinés qui s'y trouvent. Soit δ la densité actuelle de ce système, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, α la déviation qu'il imprime alors au rayon type. Comme les nouveaux groupes combinés

peuvent exercer sur la lumière polarisée une action généralement différente de celle qu'exerceraient les groupes primitifs de la substance active observée isolément, je désigne par $[\alpha]_1$ la déviation qui serait imprimée au rayon type, à travers l'unité d'épaisseur, par un système diaphane composé uniquement de ces nouveaux groupes, et ayant une densité idéale 1 à la température où l'on opère. Revenant alors au système proposé, puisque ces groupes y sont uniformément répandus dans un liquide inactif, qu'on suppose n'avoir plus d'action modifiante sur eux, le raisonnement du § 14 leur est applicable, c'est-à-dire que la déviation observée α devra être égale au produit $[\alpha]_1 \varepsilon_1 l\delta$, dans de telles circonstances. Établissant donc cette égalité, puis substituant pour ε_1 sa valeur en ε, et dégageant $[\alpha]_1$, on obtiendra :

(3) $$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{(n+1)l\varepsilon\delta},$$

ou encore

(3) $$(n+1)[\alpha]_1 = \frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}.$$

La fonction $(n+1)\,[\alpha]_1$ est donc ici absolument de même forme que la fonction $[\alpha]$ du § 14; et, de même aussi, elle se compose tout entière de quantités observables. Or, puisque les nouveaux groupes formés sont supposés non modifiables par l'addition indéfinie des portions de E surabondantes à leur composition, $[\alpha]_1$ doit être constant par l'identité de ces groupes actifs, dans tous les systèmes pareils où E est en excès; et le multiple n doit y être aussi constant par la fixité de leur composition, dans ces mêmes systèmes. Donc, si l'on calcule la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ d'après les éléments observables qui la composent, on devra la trouver la même dans tous les systèmes dérivés ainsi les uns des autres par des additions progressives de E, quand les conditions physiques admises ici dans le raisonnement seront réalisées; c'est-à-dire, lorsque la

quantité employée du liquide inactif surpassera ou égalera la quantité nécessaire pour saturer l'affinité de la substance active mise en sa présence, dans l'espèce unique de combinaison fixe qu'elle est supposée former avec lui. Je comprends dans cet énoncé le cas d'égalité qui répond à la saturation exacte, parce qu'il est renfermé dans la même formule. En effet, si le poids E du liquide inactif est juste suffisant pour saturer P dans la combinaison formée, E devient égal à nP. En substituant cette valeur de E dans l'équation (3), le multiple $n+1$ disparaît, et il reste pour ce cas particulier

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

L'expression de $[\alpha]_1$ coïncide alors avec celle de $[\alpha]$ donnée par l'équation (1) du § 8, pour les liquides actifs chimiquement homogènes. Cela devait ainsi arriver, puisque le système mixte se composant alors uniquement des nouveaux groupes formés, qui sont tous identiques, il devient chimiquement homogène comme l'équation (1) citée le supposait.

Si, ne limitant plus E, on suppose que les groupes primitifs de la substance active ne prennent en combinaison qu'une proportion nulle ou insensible du liquide inactif, n devient nul ou négligeable; et l'expression (3) de $[\alpha]_1$ se réduit à

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}, \qquad \text{ou encore } [\alpha]_1 = \frac{\alpha(\mathrm{P}+\mathrm{E})}{\mathrm{P}l\delta};$$

elle se trouve alors identique à celle de $[\alpha]$ donnée par l'équation (2) du § 14, pour le cas où la substance active est répandue dans le liquide inactif par simple mélange, ce qui convient en effet à l'identité des circonstances introduites ainsi dans l'équation (3).

21. Je considère maintenant le cas général où le poids total P de la substance active se partagerait spontanément en un nombre quelconque de poids partiels P_1,

P_2, P_3, ..., P_i, lesquels formeraient autant de combinaisons fixes, mais diverses, avec des proportions pondérales du liquide inactif désignées par $n_1 P_1$, $n_2 P_2$, ..., $n_i P_i$; en admettant toujours que le poids total E de ce liquide surpasse ou égale la somme $n_1 P_1 + n_2 P_2 + \ldots + n_i P_i$, afin qu'il y ait sursaturation, ou saturation exacte, dans tous les systèmes ainsi composés. La condition de partage de P exigera d'abord qu'on ait

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \ldots + P_i;$$

ensuite les poids absolus des combinaisons partielles seront respectivement

$$(n_1 + 1) P_1, \quad (n_2 + 1) P_2, \ldots, \quad (n_i + 1) P_i;$$

et en désignant leurs proportions pondérales dans le système mixte, par la lettre ε successivement affectée des mêmes indices, on aura

$$\varepsilon_1 = \frac{(n_1 + 1) P_1}{P + E}, \quad \varepsilon_2 = \frac{(n_2 + 1) P_2}{P + E}, \ldots, \quad \varepsilon_i = \frac{(n_i + 1) P_i}{P + E}.$$

Soit δ la densité actuelle du système, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe; et nommons

$$[\alpha]_1, \quad [\alpha]_2, \ldots, \quad [\alpha]_i,$$

les déviations qui seraient imprimées au rayon type à travers l'unité d'épaisseur, par autant de systèmes diaphanes qui seraient composés uniquement d'une même espèce de ces groupes complexes, sous une même densité idéale égale à 1, à la température où l'on opère. Revenant alors au système proposé, puisque tous ces groupes y sont uniformément répandus dans un excédant quelconque du liquide qu'on suppose n'avoir plus d'action modifiante sur eux, la déviation observée α devra être égale à la somme de toutes les déviations partielles qu'ils peuvent individuellement produire, en raison de leurs proportions pondérales dans le système mixte, c'est-à-dire qu'on aura

$$[\alpha]_1 \varepsilon_1 l \delta + [\alpha]_2 \varepsilon_2 l \delta \ldots + [\alpha]_i \varepsilon_i l \delta = \alpha;$$

en mettant dans cette équation pour ε_1, ε_2, ..., ε_i, leurs ex-

pressions ci-dessus formées, on aura aisément

$$(4)\qquad (n_1+1)[\alpha]_1\frac{P_1}{P}+(n_2+1)[\alpha]_2\frac{P_2}{P}+\ldots+(n_i+1)[\alpha]_i\frac{P_i}{P}=\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}.$$

Les rapports $\frac{P_1}{P}$, $\frac{P_2}{P}$, $\frac{P_3}{P}$ seront individuellement constants dans tous les systèmes de même nature qui seront sursaturés, ou seulement saturés de liquide inactif, puisque le poids P de la substance active y sera toujours partagé entre toutes les combinaisons dans les mêmes rapports, en vertu de la permanence qu'on leur attribue. Les pouvoirs propres $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2,\ldots,[\alpha]_i$ seront aussi constants par l'identité individuelle de leur composition; et les multiples n_1, $n_2,\ldots$, n_i le seront également, puisqu'ils expriment les proportions fixes de liquide inactif qui entrent dans chacun de ces groupes. Le premier membre de l'équation (4) sera ainsi constant dans tous les systèmes pareils où E est en excès, et il en sera de même du second membre qui lui est égal. Donc, si l'on calcule la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, d'après les éléments observables qui la composent, on devra la trouver la même dans tous les systèmes de même nature à combinaisons fixes, qui seront dérivés ainsi les uns des autres par des additions successives du liquide inactif, quand la quantité employée de ce liquide surpassera ou égalera celle qui est nécessaire pour compléter ces combinaisons. Le caractère optique qui signalera cet état complexe, mais fixe, sera donc le même que pour les systèmes à combinaison unique, ou pour de simples mélanges, puisqu'il sera exprimé par la constance de la même fonction, dont les valeurs absolues pourront seules différer dans ces différents systèmes, et pour ces divers états. En conséquence je la nommerai, par abréviation, la *fonction caractéristique* de chaque système.

22. Je considère maintenant la seconde phase phénoménale signalée § 19, celle où le poids employé E du liquide inactif est insuffisant pour saturer le poids P de

la substance active mise en sa présence. Alors, dans le système fluide que l'on suppose toujours résulter de leur association, P forme avec E des groupes chimiques, homogènes ou hétérogènes, qui sont, au moins en partie, incomplets; de sorte que toute addition ultérieure du liquide E change l'état moléculaire du système. Parmi tous les modes de constitution intestine qui pourraient, dans l'abstraction mécanique, s'établir sous cette influence d'affinités non satisfaites, j'en distinguerai trois que l'expérience habituelle des réactions chimiques rendrait physiquement les plus supposables, et je vais assigner les caractères optiques que leurs variations progressives doivent présenter.

23. On peut concevoir d'abord que le liquide E se partage également à toutes les molécules constituantes de la substance active, de manière à former avec elles autant de groupes chimiques identiques et non saturés. Alors le système mixte P + E étant chimiquement homogène, dans tous les états de non-saturation auxquels on peut l'amener progressivement, le raisonnement employé § 8 lui deviendra applicable pour chacun de ces dosages successifs. Si donc, ayant la densité δ, il imprime la déviation totale α au plan de polarisation du rayon type, quand on l'observe à travers l'épaisseur l, le pouvoir propre $[\alpha]_1$ des groupes chimiques qui le composent sera exprimé par la formule

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

Alors, à mesure que les doses relatives du liquide E varieront, en restant au-dessous du terme de saturation de P, la constitution individuelle des groupes mixtes variera; et sans doute leur pouvoir propre $[\alpha]_1$ variera aussi en conséquence, puisqu'il ne pourrait demeurer constant que par une exception toute spéciale parmi de tels changements. Mais sa variabilité, manifestée par celle du rapport $\frac{\alpha}{l\delta}$, sera

l'unique circonstance que l'on puisse constater, puisque les valeurs de ce rapport ne seront liées par aucune loi de succession que l'on puisse prévoir théoriquement.

24. Je pose maintenant un second cas, inverse du précédent : c'est que le liquide E ne se partage point également à toutes les molécules constituantes de P, mais est spécialement absorbé par quelques-unes qui forment avec lui une combinaison complète et saturée, assujettie à une certaine proportion fixe que je désigne par le multiple entier ou fractionnaire n. Alors la partie de P, qui n'entre pas dans cette combinaison, se répand dans le système en conservant ses propriétés optiques primitives. Je ne suppose point qu'il s'y dissolve en s'unissant par combinaison chimique avec les groupes complets déjà formés, parce qu'on reproduirait ainsi le cas du paragraphe précédent, avec la même indétermination.

Soient P_1, P_2 les deux portions dans lesquelles P se sépare. P_1 se combinant avec E à saturation suivant le rapport n, et P_2 restant libre, les conditions du phénomène seront

$$P = P_1 + P_2, \qquad E = nP_1.$$

Désignons comme précédemment par $[\alpha]_1$ le pouvoir rotatoire propre des nouveaux groupes formés, et par $[\alpha]$ le pouvoir analogue de la substance active observée à l'état d'isolement. Nommons δ la densité du système mixte, l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, et α la déviation totale qu'il imprime au rayon type dans ces circonstances. Il sera facile, par les principes qui précèdent, de former l'expression théorique de α. Car, d'abord, le poids total des groupes combinés étant $P_1 + nP_1$, leur proportion pondérale dans le système mixte sera $\frac{P_1 + nP_1}{P + E}$; de sorte qu'ayant pour pouvoir propre $[\alpha]_1$, leur ensemble produira la déviation partielle $[\alpha]_1 \, l \, \delta \, \frac{(P_1 + nP_1)}{P + E}$. Ensuite le poids de la substance active resté libre étant P_2, sa pro-

portion pondérale dans le système sera $\frac{P_2}{P+E}$, ce qui produira la déviation partielle $[\alpha]\, l\delta\, \frac{P_2}{P+E}$. Puis donc que la somme de ces deux déviations doit composer la déviation totale α qu'on observe, la condition de cette égalité donnera, en passant dans le second membre, les facteurs communs

$$[\alpha]_1 (P_1 + n\, P_1) + [\alpha]\, P_2 = \frac{\alpha (P + E)}{l\delta}.$$

Les quantités P_1, P_2, dans lesquelles le poids total P se décompose, ne sont pas isolément connues, mais leur expression analytique se déduit des deux équations auxquelles nous les avons généralement assujetties. Car on en tire

$$P_1 = \frac{E}{n}, \quad P_2 = P - \frac{E}{n}.$$

Éliminant P_1 et P_2 par ces expressions, notre équation résultante prend la forme qui suit :

$$(5) \qquad [\alpha] + \frac{\{(n + 1)[\alpha]_1 - [\alpha]\}}{n} \frac{E}{P} = \frac{\alpha (P + E)}{P\, l\delta}.$$

En admettant, comme nous le faisons, que l'on opère toujours à une même température, $[\alpha]$ sera constant par l'identité d'état que conserve la substance active à laquelle il appartient. $[\alpha]_1$ sera aussi constant, par l'identité de composition des nouveaux groupes complétement saturés que la portion P_1 de E est supposée former avec le liquide inactif. Enfin le multiple n sera pareillement constant, puisque la proportion dans laquelle se fait la combinaison est celle de la saturation complète. Conséquemment, lorsque le partage de la substance active s'opérera comme nous le supposons, si l'on répète l'expérience pour diverses valeurs de P et de E à la température constante adoptée, la valeur numérique de la fonction $\frac{\alpha (P + E)}{P\, l\delta}$ devra se trouver variable, comme l'ordonnée

d'une ligne droite dont $\frac{E}{P}$ serait l'abscisse ; et cette épreuve, facile à faire, montrera avec certitude si le partage supposé de la substance active a lieu ou n'a pas lieu dans les systèmes considérés. L'application de la forme rectiligne se limite avec les conditions de la supposition même, c'est-à-dire lorsque le poids E du liquide inactif suffira pour saturer entièrement P. Alors la portion libre de P, que nous avions désignée par P_2, devient nulle, ce qui donne

$$P = \frac{E}{n};$$

conséquemment

$$E = nP.$$

En substituant cette valeur particulière de E dans notre équation générale, $[\alpha]$ disparaît, ainsi que le multiple n, et il reste

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha}{l\delta};$$

on retombe alors sur l'équation que nous avions déjà trouvée dans le § 20, pour le cas de saturation complète de toute la masse active P, comme cela devait évidemment arriver, puisque l'on revient ainsi aux mêmes circonstances.

25. On pourrait enfin concevoir un autre mode variable de constitution non saturée qui rentrerait dans celui que nous avons considéré § 21, à cela près qu'il ne resterait pas fixe. Cela consisterait à supposer que, pour chaque poids E de liquide inactif, associé à un même poids P de la substance active, P forme un certain nombre de combinaisons de différents ordres, saturées ou sursaturées, lesquelles se maintiennent fixes quant à leur composition comme à leur nombre, jusqu'à ce que la portion de E, qui est en excès relativement à elles, atteigne une certaine valeur ; après quoi il s'opérerait un nouveau partage de P, donnant lieu à d'autres combinaisons saturées, et consé-

quemment à un nouvel état du système, lequel se soutiendrait pareillement jusqu'à une certaine limite de E relativement à P, après quoi il changerait de nouveau. En appliquant les raisonnements du § 21 à chacun des systèmes temporairement fixes qui composeraient une telle succession, on voit que la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ y varierait par intermittences brusques, entre chacune desquelles sa valeur resterait constante ; et ce mode de variation, si on l'observait, ferait reconnaître l'existence du mode de constitution successivement changeante, auquel il correspond.

26. J'ai consulté des chimistes très-expérimentés sur les diverses formes de combinaisons que l'on peut considérer comme supposables, dans les circonstances que nous avons admises, c'est-à-dire lorsqu'une substance active est mise en présence d'un liquide inactif, à une température constante, sans décomposition mutuelle, et pour toutes les doses relatives des deux corps qui sont compatibles avec l'état de fluidité. Ils ne m'en ont pas indiqué d'autres que celles que je viens de spécifier, en leur attribuant des probabilités de réalisation fort diverses. C'est pourquoi je vais rassembler ici les diverses propositions qui s'y rapportent, ainsi que les caractères optiques qui en dérivent, afin que leur connexion en devienne plus sensible, et qu'il suffise de les rappeler quand nous en devrons faire des applications.

27. Lorsqu'un poids constant P d'une substance active est dissous à une température constante dans un poids variable E d'un même liquide inactif, avec lequel elle peut entrer en combinaison plus ou moins intime, sans décomposition mutuelle, la réalisation de ce fait présente d'abord deux phases distinctes :

1°. Le poids E est plus que suffisant pour saturer P e

l'amener à un état fixe, qu'une addition ultérieure du liquide E ne change plus.

2°. Le poids E est insuffisant pour cette saturation, et une addition ultérieure du liquide E change les combinaisons que P a formées. Le cas d'une saturation exacte est commun à ces deux phases et fait le passage de l'une à l'autre. Chacune d'elles peut, en outre, se réaliser idéalement par plusieurs modes distincts, qui présentent des caractères optiques différents, et que je vais successivement énumérer.

PREMIÈRE PHASE. — *Le poids E du liquide inactif est plus que suffisant, ou juste suffisant pour saturer P.*

Premier cas. — La substance active P ne prend en combinaison qu'une proportion nulle ou insensible du liquide inactif E.

Alors, en vertu du § 14, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$$

est constante, quel que soit le poids E, et même quelle que soit la nature du liquide inactif qui compose E, pourvu que la condition exprimée dans l'énoncé soit satisfaite. Le système mixte est un simple mélange de P et de E.

Second cas. — Le poids P de la substance active forme avec le liquide inactif une ou plusieurs combinaisons fixes, dans lesquelles ce liquide entre pour les proportions quelconques $n_1 P_1$, $n_2 P_2$, ..., $n_i P_i$, le surplus de E restant libre.

Alors, en vertu des §§ 18, 19, 20 et 21, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$$

est encore constante pour un même liquide inactif, quel que soit le poids E. Mais sa valeur absolue peut et doit

même généralement être différente pour des liquides inactifs de différente nature, associés à la même substance active, car elle ne pourrait s'y trouver égale que par exception. Lorsque cette diversité de valeurs constantes se manifestera en changeant le liquide inactif, elle décèlera avec certitude que l'état de combinaison, simple ou multiple, a lieu dans quelques-uns des systèmes mixtes.

SECONDE PHASE. — *Le poids E du liquide inactif est insuffisant ou au plus suffisant pour saturer P.*

Le caractère général de cette seconde phase consiste en ce que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$ n'y est jamais constante, quand le rapport $\frac{E}{P}$ v[illegible].

Premier cas. — Le poids E du liquide inactif se partage également à toutes les molécules constituantes de la substance active, de manière à former autant de groupes chimiques identiques entre eux et incomplétement saturés. Pour chaque valeur donnée du rapport $\frac{E}{P}$, le système mixte est chimiquement homogène, mais la constitution des groupes qui le composent change continuellement avec ce rapport.

Alors, en vertu du § 23, la fonction

$$\frac{\alpha}{l\delta}$$

varie continuellement pour un même liquide inactif, à mesure que le rapport $\frac{E}{P}$ change, et elle doit varier aussi pour une même valeur de ce rapport quand le liquide inactif est différent. Du moins elle ne pourrait conserver la même valeur dans de telles circonstances que par une exception particulière, puisqu'elle exprime le pouvoir rotatoire des nouveaux groupes chimiques occasionnellement formés.

Par cela même, la loi de sa variabilité ne saurait être prévue. Si ce mode de variation subsiste pour toutes les valeurs du rapport $\frac{E}{P}$ relatives à un même liquide inactif, sans que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$ devienne jamais constante, cela prouvera que la substance active n'est pas complétement saturable par le liquide inactif, à quelque dose qu'il soit employé.

Deuxième cas. — Le poids total P de la substance active se sépare spontanément en deux parties, dont l'une se combine avec E à saturation, et l'autre reste libre.

Alors, en vertu du § 24, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$$

étant calculée successivement pour diverses valeurs du rapport $\frac{E}{P}$, relatives à un même liquide inactif, sera variable comme l'ordonnée d'une ligne droite dont $\frac{E}{P}$ serait l'abscisse. L'inclinaison de cette droite sur l'axe des $\frac{E}{P}$ devra généralement être différente, quand la nature du liquide inactif change, ou du moins elle ne pourrait se montrer constante que par exception. Mais la valeur de l'ordonnée initiale, correspondante à E nul, sera constante dans toutes ces droites, puisqu'elle devra toujours reproduire le pouvoir propre $[\alpha]$ de la substance active considérée isolément. Ces formes rectilignes s'appliqueront encore lorsque le poids E du liquide inactif sera juste suffisant pour saturer P en totalité, et ce sera la limite de leur usage. La valeur que prendra alors l'ordonnée des droites coïncidera avec la valeur constante que la fonction caractéristique acquiert pour le même liquide inactif dans la première phase, où le

poids E de ce liquide atteint, ou excède, la proportion de saturation de P.

Troisième cas.—Pour chaque valeur du rapport $\frac{E}{P}$, relative à un même liquide inactif, le poids P de la substance active forme une ou plusieurs combinaisons fixes, dont la constitution et le nombre restent invariables entre certaines limites de valeurs de ce rapport, après quoi elles changent brusquement pour former un autre système de combinaisons analogues, qui restent pareillement fixes entre certaines limites de $\frac{E}{P}$.

Alors, en vertu du § 25, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$$

varie par intermittences brusques, en prenant successivement diverses valeurs, dont chacune reste constante entre certaines limites du rapport $\frac{E}{P}$; du moins ce genre de variabilité doit se réaliser généralement, et la succession des valeurs constantes de la fonction caractéristique doit aussi être différente en général quand la nature du liquide inactif change. Dans chacune des amplitudes de $\frac{E}{P}$ où elle reste constante, l'état du système devient analogue au deuxième cas de la phase de sursaturation, qui a été discuté § 21. Seulement il varie par intermittences au lieu de rester fixe pour toutes les valeurs ultérieures du rapport $\frac{E}{P}$.

28. En résumé, sur les cinq modes présumables de constitution physique que peuvent présenter les systèmes que nous venons de considérer, il y en a quatre dont la réalisation se décélera par des lois optiques expérimentalement observables. Le seul qui échappe à ces déterminations est celui où le liquide inactif, étant en quantité

insuffisante pour saturer complétement le poids P de la substance active mise en sa présence, se partagerait également entre toutes les molécules de cette substance, de manière à former avec elle des groupes chimiques imparfaitement saturés et identiques entre eux, mais dont les proportions varieraient progressivement selon les diverses valeurs du rapport $\frac{E}{P}$. L'existence de ce cas exceptionnel se manifestera donc par les formes de variabilité spéciales, et exclusives des quatre autres, que la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ y présentera; du moins, en admettant que les cinq formes que nous venons d'énumérer comprennent tous les cas de constitution chimiquement supposables des systèmes mixtes. Si l'on venait à en concevoir d'autres, on caractériserait de même théoriquement les effets optiques qu'ils doivent produire, d'après les définitions qu'on assignerait à leur état, et l'observation des effets réellement opérés montrerait si le cas de constitution supposé se réalise ou ne se réalise point.

29. Toutes les conclusions précédentes, ainsi que les raisonnements dont elles dérivent, supposent essentiellement que les déviations imprimées aux plans de polarisation des rayons lumineux, dans les circonstances où on les applique, sont *uniquement* produites par une action moléculaire propre aux groupes constituants des milieux observés, considérés comme étant dans un état absolu de désagrégation; en sorte que le rayon polarisé soit uniquement influencé par le pouvoir de déviation qu'ils exercent successivement sur lui, indépendamment les uns des autres. Il devient donc indispensable de spécifier les épreuves physiques par lesquelles on peut constater que cette condition d'indépendance est ou n'est pas remplie, ou ne l'est qu'incomplétement. Car ces trois cas se présentent dans les expériences, et l'on arriverait à des

résultats fort erronés, si on ne les distinguait pas avant d'appliquer les formules que nous avons établies. Je vais donc m'occuper d'en assigner les caractères spéciaux dans les paragraphes suivants.

(*La suite au cahier prochain.*)

NOUVELLE DÉTERMINATION DE LA FORME PRIMITIVE ET DES PRINCIPALES FORMES SECONDAIRES DU GYPSE;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

Les différents minéralogistes qui ont décrit les formes cristallines du gypse ont cherché à composer une forme primitive avec les plans produits par les principaux clivages de ce minéral; mais les rapports qui existent entre ce noyau et les nombreuses formes dérivées qui impriment des aspects si variés aux cristaux de cette substance, sont généralement compliqués et plus ou moins difficiles à saisir.

Haüy, qui regardait le clivage comme le premier caractère à consulter dans le choix d'une forme primitive, et qui mettait autant que possible en relation l'étendue relative des plans du noyau, et la facilité avec laquelle ils étaient produits, rapportait les formes du gypse à un prisme droit à base de parallélogramme obliquangle déterminé par les trois clivages de ce minéral.

Lévy adoptait un prisme rhomboïdal oblique dont les faces latérales étaient deux des faces naturelles des cristaux, suivant chacune desquelles il avait cru remarquer un clivage; un autre clivage formait la base de ce prisme qui se divisait, en outre, très-facilement dans une direction parallèle à sa petite diagonale.

Mais, en cassant et en examinant un grand nombre de cristaux de gypse, je me suis assuré qu'ils n'offrent que trois clivages: l'un est très-aisé à obtenir et donne des plans

parfaitement miroitants; le second, perpendiculaire à celui-ci, est plus difficile et sa surface est en partie vitreuse; et le troisième, perpendiculaire au premier, oblique au second, produit un plan d'un aspect fibreux, ce qui provient sans doute de l'extrême facilité avec laquelle les cristaux se laissent diviser parallèlement au premier clivage.

Lorsque les cristaux sont un peu épais, comme ils sont assez flexibles dans le sens de leur longueur, le clivage fibreux offre plutôt une sorte de déchirure qu'une cassure nette, et il en résulte souvent que la face produite est comme un gradin à très-petits degrés qui peut faire, avec le clivage facile, des angles très-variables et différents de 90 degrés; c'est probablement l'accord fortuit d'une de ces incidences avec celles de deux faces naturelles voisines sur les plans du clivage facile, qui avait suggéré à M. Lévy l'idée de deux clivages parallèles à ces faces.

L'aspect général des cristaux de gypse simples ou mâclés des diverses localités conduit naturellement à les placer dans la position où je les ai représentés; il est alors facile de voir que si l'on prend pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique dont les faces latérales seraient les plans *m* des cristaux, avec le clivage d'aspect fibreux pour base, le clivage le plus facile se trouve parallèle à la petite diagonale, tandis que celui à surface vitreuse est parallèle à la grande diagonale de la base; de plus, la mesure des incidences prouve que l'intersection des faces e^1 et la petite diagonale de la base font le même angle avec l'arête verticale, et comme ces lignes sont dans le même plan, il s'ensuit qu'elles sont parallèles : si donc on suppose que ces faces e^1 sont le résultat d'un décroissement par une rangée sur les angles solides aigus de la forme primitive, on pourra déterminer ses dimensions à l'aide de leur incidence.

J'ai trouvé, de cette manière, que le rapport entre un côté *b* de la base et la hauteur *h* est à très-peu près celui des nombres 3 : 1.

Les angles de la forme primitive, *Pl. I*, *fig.* 1, sont :

m sur m	=	111° 30′,
p sur m	=	109° 46′ 13″,
Angle plan de la base *eoe*	=	106°32′18″,
Angle plan des faces latérales *eoa′*	=	104° 9′52″,
Angle de la petite diagonale avec l'arête verticale *aoa′*	=	114° 9′18″,
Angle de l'arête d'intersect. des faces i avec h^1	=	127°31′12″,
Angle de l'arête d'intersection des i avec la base	=	118°19′30″.

M. Soret, dans un Mémoire sur la cristallisation de la chaux sulfatée de Bex, publié dans les *Annales des Mines* de 1817, cite une facette placée parallèlement à e^1 et faisant, avec la modification g^1, un angle beaucoup plus obtus que celle-ci; son signe cristallographique rapporté à ma forme primitive est $e^{\frac{1}{3}}$.

Les signes cristallographiques des faces i, i', i'', i''', calculés d'après leurs incidences, sont :

$$i = (b^1, b^{\frac{1}{8}}, h^1),$$
$$i' = (b^1, d^{\frac{1}{5}}, g^1),$$
$$i'' = (b^1, b^{\frac{2}{17}}, g^{\frac{1}{6}}),$$
$$i''' = (b^1, b^{\frac{2}{9}}, h^{\frac{2}{9}}).$$

Les modifications sur les arêtes verticales qu'on trouve le plus ordinairement, sont : h^1, g^1, g^2, g^3; mais M. Soret en a observé plusieurs autres dont les signes cristallographiques, calculés d'après les incidences qu'il a consignées dans son Mémoire, sont :

$$g^{\frac{14}{9}},\ g^{\frac{5}{8}},\ g^{\frac{16}{9}},\ g^{\frac{7}{3}},\ g^{\frac{18}{7}},\ g^{\frac{18}{5}},\ g^{5}.$$

J'ai réuni dans le tableau comparatif suivant les incidences données par divers observateurs, celles que j'ai trouvées moi-même et celles qui résultent des signes cristallographiques que j'ai adoptés.

l'amener à un état fixe, qu'une addition ultérieure du liquide E ne change plus.

2°. Le poids E est insuffisant pour cette saturation, et une addition ultérieure du liquide E change les combinaisons que P a formées. Le cas d'une saturation exacte est commun à ces deux phases et fait le passage de l'une à l'autre. Chacune d'elles peut, en outre, se réaliser idéalement par plusieurs modes distincts, qui présentent des caractères optiques différents, et que je vais successivement énumérer.

PREMIÈRE PHASE. — *Le poids E du liquide inactif est plus que suffisant, ou juste suffisant pour saturer P.*

Premier cas. — La substance active P ne prend en combinaison qu'une proportion nulle ou insensible du liquide inactif E.

Alors, en vertu du § 14, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$$

est constante, quel que soit le poids E, et même quelle que soit la nature du liquide inactif qui compose E, pourvu que la condition exprimée dans l'énoncé soit satisfaite. Le système mixte est un simple mélange de P et de E.

Second cas. — Le poids P de la substance active forme avec le liquide inactif une ou plusieurs combinaisons fixes, dans lesquelles ce liquide entre pour les proportions quelconques $n_1 P_1$, $n_2 P_2$, . . ., $n_i P_i$, le surplus de E restant libre.

Alors, en vertu des §§ 18, 19, 20 et 21, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{P l \delta}$$

est encore constante pour un même liquide inactif, quel que soit le poids E. Mais sa valeur absolue peut et doit

même généralement être différente pour des liquides inactifs de différente nature, associés à la même substance active, car elle ne pourrait s'y trouver égale que par exception. Lorsque cette diversité de valeurs constantes se manifestera en changeant le liquide inactif, elle décélera avec certitude que l'état de combinaison, simple ou multiple, a lieu dans quelques-uns des systèmes mixtes.

SECONDE PHASE. — *Le poids E du liquide inactif est insuffisant ou au plus suffisant pour saturer P.*

Le caractère général de cette seconde phase consiste en ce que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ n'y est jamais constante, quand le rapport $\frac{E}{P}$ varie.

Premier cas. — Le poids E du liquide inactif se partage également à toutes les molécules constituantes de la substance active, de manière à former autant de groupes chimiques identiques entre eux et incomplétement saturés. Pour chaque valeur donnée du rapport $\frac{E}{P}$, le système mixte est chimiquement homogène, mais la constitution des groupes qui le composent change continuellement avec ce rapport.

Alors, en vertu du § 23, la fonction

$$\frac{\alpha}{l\delta}$$

varie continuellement pour un même liquide inactif, à mesure que le rapport $\frac{E}{P}$ change, et elle doit varier aussi pour une même valeur de ce rapport quand le liquide inactif est différent. Du moins elle ne pourrait conserver la même valeur dans de telles circonstances que par une exception particulière, puisqu'elle exprime le pouvoir rotatoire des nouveaux groupes chimiques occasionnellement formés.

Par cela même, la loi de sa variabilité ne saurait être prévue. Si ce mode de variation subsiste pour toutes les valeurs du rapport $\frac{E}{P}$ relatives à un même liquide inactif, sans que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{P\,l\,\delta}$ devienne jamais constante, cela prouvera que la substance active n'est pas complétement saturable par le liquide inactif, à quelque dose qu'il soit employé.

Deuxième cas. — Le poids total P de la substance active se sépare spontanément en deux parties, dont l'une se combine avec E à saturation, et l'autre reste libre.

Alors, en vertu du § 24, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{P\,l\,\delta}$$

étant calculée successivement pour diverses valeurs du rapport $\frac{E}{P}$, relatives à un même liquide inactif, sera variable comme l'ordonnée d'une ligne droite dont $\frac{E}{P}$ serait l'abscisse. L'inclinaison de cette droite sur l'axe des $\frac{E}{P}$ devra généralement être différente, quand la nature du liquide inactif change, ou du moins elle ne pourrait se montrer constante que par exception. Mais la valeur de l'ordonnée initiale, correspondante à E nul, sera constante dans toutes ces droites, puisqu'elle devra toujours reproduire le pouvoir propre $[\alpha]$ de la substance active considérée isolément. Ces formes rectilignes s'appliqueront encore lorsque le poids E du liquide inactif sera juste suffisant pour saturer P en totalité, et ce sera la limite de leur usage. La valeur que prendra alors l'ordonnée des droites coïncidera avec la valeur constante que la fonction caractéristique acquiert pour le même liquide inactif dans la première phase, où le

poids E de ce liquide atteint, ou excède, la proportion de saturation de P.

Troisième cas.—Pour chaque valeur du rapport $\frac{E}{P}$, relative à un même liquide inactif, le poids P de la substance active forme une ou plusieurs combinaisons fixes, dont la constitution et le nombre restent invariables entre certaines limites de valeurs de ce rapport, après quoi elles changent brusquement pour former un autre système de combinaisons analogues, qui restent pareillement fixes entre certaines limites de $\frac{E}{P}$.

Alors, en vertu du § 25, la fonction caractéristique

$$\frac{\alpha(P+E)}{P\,l\,\delta}$$

varie par intermittences brusques, en prenant successivement diverses valeurs, dont chacune reste constante entre certaines limites du rapport $\frac{E}{P}$; du moins ce genre de variabilité doit se réaliser généralement, et la succession des valeurs constantes de la fonction caractéristique doit aussi être différente en général quand la nature du liquide inactif change. Dans chacune des amplitudes de $\frac{E}{P}$ où elle reste constante, l'état du système devient analogue au deuxième cas de la phase de sursaturation, qui a été discuté § 21. Seulement il varie par intermittences au lieu de rester fixe pour toutes les valeurs ultérieures du rapport $\frac{E}{P}$.

28. En résumé, sur les cinq modes présumables de constitution physique que peuvent présenter les systèmes que nous venons de considérer, il y en a quatre dont la réalisation se décélera par des lois optiques expérimentalement observables. Le seul qui échappe à ces déterminations est celui où le liquide inactif, étant en quantité

insuffisante pour saturer complétement le poids P de la substance active mise en sa présence, se partagerait également entre toutes les molécules de cette substance, de manière à former avec elle des groupes chimiques imparfaitement saturés et identiques entre eux, mais dont les proportions varieraient progressivement selon les diverses valeurs du rapport $\frac{E}{P}$. L'existence de ce cas exceptionnel se manifestera donc par les formes de variabilité spéciales, et exclusives des quatre autres, que la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ y présentera ; du moins, en admettant que les cinq formes que nous venons d'énumérer comprennent tous les cas de constitution chimiquement supposables des systèmes mixtes. Si l'on venait à en concevoir d'autres, on caractériserait de même théoriquement les effets optiques qu'ils doivent produire, d'après les définitions qu'on assignerait à leur état, et l'observation des effets réellement opérés montrerait si le cas de constitution supposé se réalise ou ne se réalise point.

29. Toutes les conclusions précédentes, ainsi que les raisonnements dont elles dérivent, supposent essentiellement que les déviations imprimées aux plans de polarisation des rayons lumineux, dans les circonstances où on les applique, sont *uniquement* produites par une action moléculaire propre aux groupes constituants des milieux observés, considérés comme étant dans un état absolu de désagrégation ; en sorte que le rayon polarisé soit uniquement influencé par le pouvoir de déviation qu'ils exercent successivement sur lui, indépendamment les uns des autres. Il devient donc indispensable de spécifier les épreuves physiques par lesquelles on peut constater que cette condition d'indépendance est ou n'est pas remplie, ou ne l'est qu'incomplétement. Car ces trois cas se présentent dans les expériences, et l'on arriverait à des

résultats fort erronés, si on ne les distinguait pas avant d'appliquer les formules que nous avons établies. Je vais donc m'occuper d'en assigner les caractères spéciaux dans les paragraphes suivants.

(*La suite au cahier prochain.*)

NOUVELLE DÉTERMINATION DE LA FORME PRIMITIVE ET DES PRINCIPALES FORMES SECONDAIRES DU GYPSE ;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

Les différents minéralogistes qui ont décrit les formes cristallines du gypse ont cherché à composer une forme primitive avec les plans produits par les principaux clivages de ce minéral; mais les rapports qui existent entre ce noyau et les nombreuses formes dérivées qui impriment des aspects si variés aux cristaux de cette substance, sont généralement compliqués et plus ou moins difficiles à saisir.

Haüy, qui regardait le clivage comme le premier caractère à consulter dans le choix d'une forme primitive, et qui mettait autant que possible en relation l'étendue relative des plans du noyau, et la facilité avec laquelle ils étaient produits, rapportait les formes du gypse à un prisme droit à base de parallélogramme obliquangle déterminé par les trois clivages de ce minéral.

Lévy adoptait un prisme rhomboïdal oblique dont les faces latérales étaient deux des faces naturelles des cristaux, suivant chacune desquelles il avait cru remarquer un clivage; un autre clivage formait la base de ce prisme qui se divisait, en outre, très-facilement dans une direction parallèle à sa petite diagonale.

Mais, en cassant et en examinant un grand nombre de cristaux de gypse, je me suis assuré qu'ils n'offrent que trois clivages: l'un est très-aisé à obtenir et donne des plans

parfaitement miroitants; le second, perpendiculaire à celui-ci, est plus difficile et sa surface est en partie vitreuse; et le troisième, perpendiculaire au premier, oblique au second, produit un plan d'un aspect fibreux, ce qui provient sans doute de l'extrême facilité avec laquelle les cristaux se laissent diviser parallèlement au premier clivage.

Lorsque les cristaux sont un peu épais, comme ils sont assez flexibles dans le sens de leur longueur, le clivage fibreux offre plutôt une sorte de déchirure qu'une cassure nette, et il en résulte souvent que la face produite est comme un gradin à très-petits degrés qui peut faire, avec le clivage facile, des angles très-variables et différents de 90 degrés; c'est probablement l'accord fortuit d'une de ces incidences avec celles de deux faces naturelles voisines sur les plans du clivage facile, qui avait suggéré à M. Lévy l'idée de deux clivages parallèles à ces faces.

L'aspect général des cristaux de gypse simples ou mâclés des diverses localités conduit naturellement à les placer dans la position où je les ai représentés; il est alors facile de voir que si l'on prend pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique dont les faces latérales seraient les plans *m* des cristaux, avec le clivage d'aspect fibreux pour base, le clivage le plus facile se trouve parallèle à la petite diagonale, tandis que celui à surface vitreuse est parallèle à la grande diagonale de la base; de plus, la mesure des incidences prouve que l'intersection des faces e^1 et la petite diagonale de la base font le même angle avec l'arête verticale, et comme ces lignes sont dans le même plan, il s'ensuit qu'elles sont parallèles : si donc on suppose que ces faces e^1 sont le résultat d'un décroissement par une rangée sur les angles solides aigus de la forme primitive, on pourra déterminer ses dimensions à l'aide de leur incidence.

J'ai trouvé, de cette manière, que le rapport entre un côté *b* de la base et la hauteur *h* est à très-peu près celui des nombres 3 : 1.

Les angles de la forme primitive, *Pl. I*, *fig.* 1, sont :

m sur m = 111° 30′,
p sur m = 109° 46′ 13″,

Angle plan de la base eoe	=	106°32′18″,
Angle plan des faces latérales eoa'	=	104° 9′52″,
Angle de la petite diagonale avec l'arête verticale aoa'	=	114° 9′18″,
Angle de l'arête d'intersect. des faces i avec h^1	=	127°31′12″,
Angle de l'arête d'intersection des i avec la base	=	118°19′30″.

M. Soret, dans un Mémoire sur la cristallisation de la chaux sulfatée de Bex, publié dans les *Annales des Mines* de 1817, cite une facette placée parallèlement à e^1 et faisant, avec la modification g^1, un angle beaucoup plus obtus que celle-ci; son signe cristallographique rapporté à ma forme primitive est $e^{\frac{1}{3}}$.

Les signes cristallographiques des faces i, i', i'', i''', calculés d'après leurs incidences, sont :

$$i = (b^1, b^{\frac{1}{8}}, h^1),$$
$$i' = (b^1, d^{\frac{1}{5}}, g^1),$$
$$i'' = (b^1, b^{1\frac{2}{7}}, g^{\frac{1}{6}}),$$
$$i''' = (b^1, b^{\frac{2}{9}}, h^{\frac{2}{9}}).$$

Les modifications sur les arêtes verticales qu'on trouve le plus ordinairement, sont : h^1, g^1, g^2, g^3; mais M. Soret en a observé plusieurs autres dont les signes cristallographiques, calculés d'après les incidences qu'il a consignées dans son Mémoire, sont :

$$g^{\frac{14}{9}},\ g^{\frac{5}{8}},\ g^{\frac{16}{9}},\ g^{\frac{7}{3}},\ g^{\frac{18}{7}},\ g^{\frac{18}{5}},\ g^{5}.$$

J'ai réuni dans le tableau comparatif suivant les incidences données par divers observateurs, celles que j'ai trouvées moi-même et celles qui résultent des signes cristallographiques que j'ai adoptés.

ANGLES observés directement.	ANGLES calculés d'après mes signes cristallographiques.	ANGLES calcul. d'après les signes cristallographiques de M. Lévy.	ANGLES de Phillips.	ANGLES de Haüy.	ANGLES de M. Soret.
m sur m = 111°30'..	"	110°20'18"	111°20'	110°36'34"	"
$m - g^1$ = 124.10..	124°15' 0"	124.49.51	124.20	124.41.43	"
$m - h^1$............	145.45. 0	145.10. 9	"	145.18.17	"
$m - g^2$ = 150.15. .	150.48. 0	150.12.31	"	150.24.19	"
$m - g^3$ = 160.20. .	160.33.17	160.31.51	"	160.31.59	"
$m - g^5$............	168.31.13	"	"	"	168°16'40"
$m - g^{\frac{18}{5}}$............	164. 2.57	"	"	"	163.53.40
$m - g^{\frac{18}{7}}$............	157.15.56	"	"	"	157. 2.55
$m - g^{\frac{7}{2}}$............	154.44.10	"	"	"	154.21.45
$m - g^{\frac{16}{9}}$............	146.44.14	"	"	"	146.45.10
$m - g^{\frac{5}{2}}$............	144.26.38	"	"	"	144.10.30
$m - g^{\frac{14}{9}}$............	142. 1.50	"	"	"	142. 6.30
$g^1 - g^2$ =143.55....	143.41.43	144.18. 0	"	144. 9.44	"
$g^2 - g^3$ =169 55....	169.41.43	169.40.40	"	"	"
$m - e^1$ =121. 0....	"	120.14. 0	"	"	"
$p - e^1$............	159.20. 0	"	"	"	"
$h^1 - e^1$............	112.30. 0	"	"	"	"
$g^1 - e^1$ =110.40....	"	110.41. 0	110. 5	110.32.32	"
$e^1 - e^1$ =138.40....	"	138.38. 0	"	138.54.56	"
$m - e^{\frac{1}{2}}$............	129.14 50	"	"	"	"
$g^1 - e^{\frac{1}{2}}$............	138.42.22	"	"	"	138.15.35
$e^{\frac{1}{2}} - e^{\frac{1}{2}}$............	82.35 16	"	"	"	"
$m - i$ = 130.20 ...	130.51. 5	130.20. 6	"	"	"
$p - i$............	107.47.15	"	"	"	"
$h^1 - i$............	"	124.51. 7	"	"	"
$g^1 - i$ = 108.15....	108.12.33	108. 9.36	108. 0	108. 3.19	"
$i - i$ = 143.20....	143.34.54	143.40.48	143.48	143.53.22	"
$m - i'$............	92. 4.58	"	"	"	"
$p - i'$............	109.46.22	"	"	"	"
$g^1 - i'$............	134.33 30	"	"	134 21.40	"
$i' - i'$............	90.53. 0	"	"	"	"
$m - i''$ = 96.20....	96.25. 2	"	"	"	"
$p - i''$............	150.43. 4	"	"	"	"
$g^1 - i''$ = 112.5....	112. 5. 0	"	"	"	112. 6.20
$m - i'''$ = 98.0....	98.57. 0	"	"	"	"
$p - i'''$ = 158.0....	158.40.58	"	"	"	"
$g^1 - i'''$ = 99.0....	"	"	"	"	"
$e^1 - i$............	"	109.26.53	"	"	"
$i' - i''$ = 152.30...	"	"	"	"	"

La *fig.* 2 représente une forme assez commune parmi les cristaux de gypse; la *fig.* 3 est la variété la plus commune nommée trapézienne par Haüy.

Une variété de Bex, représentée par la *fig.* 5, offre une particularité assez remarquable; c'est que presque toujours sur les cristaux de cette localité, il manque une des faces i''', tandis que dans toutes les màcles de Sicile ou d'Angleterre qui présentent cette modification, les deux facettes existent à la fois. Du reste, les faces i''' sont toujours raboteuses et très-irrégulières, et leurs incidences ne sont données qu'approximativement : lorsqu'elles prennent beaucoup d'extension et qu'elles se combinent avec les faces i, elles donnent naissance à des cristaux très-aplatis dans lesquels le prisme est très-court (voyez *fig.* 6); quelquefois même il disparaît complétement, et le cristal prend la forme lenticulaire, *fig.* 7, dans laquelle les faces i restent souvent planes et assez nettes. Deux de ces lentilles à faces tout à fait arrondies, placées en opposition l'une de l'autre et se pénétrant suivant l'arête d'intersection des faces i, produisent la variété dite *fer de lance*, si commune à Montmartre.

La *fig.* 13 représente une coupe de cette forme par le plan du clivage facile; les lignes ponctuées indiquent la direction des deux autres clivages : on trouve quelquefois dans les argiles de longues files de petits cristaux lenticulaires groupés de cette manière, mais dans lesquels les faces i sont moins allongées et moins arrondies; leur ensemble prend alors la forme d'un épi, *fig.* 14.

Cette forme lenticulaire résulte du parallélisme des arêtes d'intersection des faces i et i''' avec les faces m, indiqué sur la *fig.* 6 : le même parallélisme existe, à quelques minutes près, entre les arêtes d'intersection des faces e^1 et i avec m; mais la perspective n'a pas permis d'indiquer cette circonstance sur les figures.

La *fig.* 8 représente une nombreuse série de modifica-

tions sur l'arête verticale g, observée par M. Soret sur des cristaux de Bex.

La *fig.* 9 représente une hémitropie dont le plan est parallèle, et l'axe de révolution perpendiculaire à la modification h^1; les faces de la pyramide terminale sont généralement très-nettes et appartiennent à la modification e^1; ces cristaux se trouvent, en Sicile, accompagnés de soufre.

La *fig.* 10 représente la même hémitropie, mais ici les faces de la pyramide terminale sont toujours arrondies et appartiennent à la modification i'''; cette variété se rencontre en Sicile, dans l'Yorkshire et dans quelques autres localités. Dans les *fig.* 9 et 10, les plans rayés indiquent la direction du clivage fibreux facile à observer sur ces cristaux.

Cette même hémitropie s'opère encore sur les cristaux de la variété trapézienne (voyez *fig.* 11); quelquefois ces cristaux sont en outre modifiés par de petites facettes e^1.

Enfin la *fig.* 12 représente une mâcle formée par la pénétration de deux cristaux semblables, dont l'un aurait fait une révolution complète autour d'un axe parallèle aux arêtes verticales, de manière à venir appliquer l'une de ses faces de clivage facile sur la face correspondante opposée du cristal fixe.

Ainsi, comme on le voit, toutes les hémitropies du gypse se font dans le même sens, et parallèlement à la modification h^1; cette hémitropie est la même que celle des cristaux de feldspath provenant des porphyres d'Auvergne; et cette uniformité dans la manière dont la nature obtient ses résultats peut bien fournir un argument de plus en faveur de la forme primitive du même genre que celle du feldspath, que j'ai adoptée pour le gypse.

NOUVELLES ANALYSES ET RÉUNION DE LA MÉLILITE ET DE LA HUMBOLDTILITE ;

Par M. A. DAMOUR.

Mélilite.

La mélilite de Capo-di-Bove, depuis longtemps connue des minéralogistes, a été classée jusqu'à ce jour, dans la plupart des collections, parmi les substances dont la composition n'est pas bien définie. L'analyse que M. Carpi en avait faite il y a plusieurs années, laissant encore beaucoup d'incertitude sur la nature et les proportions des principes constituants de ce minéral, il m'a semblé utile de renouveler quelques recherches à cet égard, et j'ai profité d'une excursion que j'ai faite cette année, en Italie, en compagnie de M. Descloizeaux, pour visiter les carrières de Capo-di-Bove, et recueillir sur place des cristaux de mélilite aussi purs que possible et en quantité convenable pour de nouvelles analyses.

Caractères physiques. — La couleur de cette substance varie depuis le jaune de miel pâle jusqu'au brun foncé.

Elle est demi-transparente.

Sa cassure est vitreuse et n'offre aucun clivage net.

La mélilite se rencontre en cristaux ou en grains fortement engagés dans leur gangue : leur volume dépasse rarement $0^{m},003$ de diamètre. Les cristaux sont en prismes droits, à base carrée, souvent en prismes octogones réguliers. Monseigneur Medici-Spada, qui sait allier la culture des sciences aux fonctions éminentes qu'il remplit à Rome, m'a montré, dans sa belle collection de minéraux, un prisme carré de mélilite dont chacune des arêtes de la base est remplacée par une facette.

Ce minéral raye faiblement le verre.

Sa pesanteur spécifique, que j'ai cherché à établir sur

une quantité pesant $1^{gr},165$, s'est trouvée être égale à 2,95.

Caractères chimiques. — Chauffée dans le tube fermé, la mélilite ne laisse pas dégager d'eau.

A la flamme du chalumeau, elle fond lentement en un verre jaunâtre pâle, si l'on a opéré sur des cristaux peu colorés; en un verre noir, si l'on a employé des cristaux bruns. Le produit de cette fusion est quelquefois attirable au barreau aimanté, mais cette propriété n'est pas constante sur tous les échantillons.

Fondue avec le borax, sur une petite coupelle blanche, la mélilite se dissout complétement : si l'on ajoute un peu de nitre, la matière fondue paraît colorée en brun, tant qu'elle reste chaude, et prend, après le refroidissement, une légère teinte rose indiquant la présence du manganèse. Cette coloration en rose du borax n'est produite que par les cristaux bruns; je n'ai pu l'obtenir avec les cristaux de nuance plus pâle.

Le sel de phosphore la dissout en partie en laissant un squelette de silice.

L'acide chlorhydrique la dissout avec facilité en se colorant en jaune brun et en formant une gelée.

Gisement. — On trouve ce minéral en assez grande abondance parmi les roches basaltiques des environs de Rome. Nous avons observé dans plusieurs carrières, près Capo-di-Bove, exploitées pour le pavage de la ville, des masses considérables de roche basaltique pénétrées en tous sens, et, pour ainsi dire, pétries de grains de mélilite faisant corps avec la roche. Les cristaux nets et complets de cette espèce minérale se montrent seulement dans les fissures et les cavités de la gangue. Ils sont associés au pyroxène noir, à la néphéline, à la breislakite, à du calcaire et à une substance blanche en fibres capillaires et cassantes dont la composition ne m'est pas connue.

Essais analytiques. — Par quelques essais préliminaires, je me suis assuré que la mélilite est composée de silice,

d'alumine et d'oxyde ferrique, d'une quantité considérable de chaux, d'un peu de magnésie, de potasse, de soude et de quelques traces d'oxyde de manganèse.

Pour connaître le degré d'oxydation du fer qu'elle contient, j'ai versé du chlorure aurico-sodique dans la dissolution chlorhydrique de minéral placé au fond d'un flacon fermant hermétiquement, et préalablement rempli de gaz acide carbonique. Aucune trace d'or réduit ne s'étant manifestée, j'en ai conclu que le fer était, dans cette dissolution, à l'état d'oxyde ferrique. Pour contrôler cet essai, j'ai fait usage de la méthode indiquée récemment par M. Berthier (*Annales des Mines*, 1842, tome II), et qui consiste à verser du sulfite d'ammoniaque dans la dissolution chlorhydrique des sels de fer. La couleur rouge-brunâtre qui s'est manifestée dans la dissolution acide de la mélilite au moment de l'addition du sulfite d'ammoniaque, indiquant la présence de l'oxyde ferrique, a rendu plus vraisemblables encore les résultats de la première épreuve.

Il était nécessaire de faire des recherches pour retrouver l'acide titanique mentionné dans l'analyse de M. Carpi. J'ai repris et traité successivement, dans ce but, les diverses substances extraites de la mélilite; je n'ai pu parvenir à y constater la présence de l'acide titanique.

Je me suis attaché à choisir, pour les deux analyses que j'ai faites de la mélilite, des cristaux bien dégagés de leur gangue. Ces cristaux renfermaient néanmoins de petits grains de pyroxène et d'autres matières résistant à l'action des acides.

Analyse quantitative. — Le minéral réduit en poudre grossière, et séché, a été attaqué par l'acide chlorhydrique.

La silice, séparée par les procédés ordinaires et pesée, a été traitée ensuite par une dissolution de potasse, pour isoler les matières insolubles. Il est resté ainsi, dans chaque opération, environ 4 pour 100 de petits grains cristallins

que j'ai retranchés du poids total de la substance employée, et du poids de la silice.

La liqueur acide, contenant les bases séparées de la silice, a été neutralisée par l'ammoniaque. Il s'est précipité de l'oxyde ferrique et de l'alumine qui ont entraîné un peu de chaux et de magnésie. Ces oxydes ont été recueillis et pesés après un lavage convenable, et après une forte calcination.

Pour séparer l'oxyde ferrique de l'alumine, j'ai mis d'abord en digestion ces deux oxydes avec de l'acide chlorhydrique; l'oxyde de fer s'est dissous en majeure partie; mais il est resté une poudre jaunâtre insoluble ressemblant beaucoup à l'acide titanique impur : j'ai fait fondre cette poudre avec du bisulfate sodique. La masse fondue, traitée par l'eau bouillante, s'est dissoute en entier. Cette dissolution a été réunie à la liqueur chlorhydrique contenant l'oxyde ferrique : j'ai ajouté ensuite de la potasse caustique en excès, qui s'est emparée de l'alumine en précipitant l'oxyde ferrique. La dissolution alcaline, séparée de l'oxyde ferrique, a été sursaturée d'acide chlorhydrique, et quelques gouttes de carbonate ammoniacal versées dans la liqueur acide ont ensuite précipité l'alumine. Cette matière, recueillie et lavée convenablement, a été chauffée au rouge et pesée. Pour dissiper toute espèce de doute sur sa nature, je l'ai fait rougir après l'avoir humectée de nitrate cobaltique. La belle nuance bleue dont elle s'est colorée a achevé de me convaincre qu'elle était formée d'alumine.

L'oxyde ferrique, séparé de l'alumine, renfermait encore une quantité appréciable de chaux et de magnésie que j'ai isolées du fer, au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque, et dont j'ai tenu compte dans chaque analyse.

Il restait à doser les matières contenues dans la dissolution ammoniacale séparée de l'oxyde de fer et de l'alumine.

La liqueur a été traitée par l'oxalate ammonique mis en excès. Il s'est déposé une quantité considérable d'oxalate calcique. Ce sel a été recueilli sur un filtre, séché et chauffé

au rouge dans un creuset de platine, pour être converti en carbonate calcique. J'ai décomposé ce carbonate par l'acide sulfurique, et, d'après le poids du sulfate calcique, j'ai déterminé la proportion de chaux.

La liqueur séparé de l'oxalate calcique a été évaporée à siccité, et le résidu salin chauffé au rouge naissant, dans une capsule de platine, pour volatiliser les sels ammoniques. Le résidu fixe a été dissous dans l'acide sulfurique, la dissolution évaporée, et les sels privés d'eau, chauffés au rouge vif et pesés. Ils consistaient en sulfate magnésique, sodique et potassique.

Ces différents sels ont été décomposés par l'acétate de baryte, et la magnésie a été séparée des alcalis par la méthode ordinaire.

La potasse et la soude ont été dosées ensemble à l'état de sulfate sodique et potassique; puis enfin j'ai séparé la potasse au moyen du chlorure platinique.

La première analyse, faite sur $0^{gr},5407$ de cristaux de mélilite jaune pâle, à cassure vitreuse, m'a donné :

		En dix-millièmes.	Oxygène.		Rapports.
Silice........	0,2123	0,3927	0,2040		3
Chaux...... .	0,1755	0,3247	0,0912		
Magnésie.....	0,0348	0,0644	0,0249	0,1234	2
Potasse.......	0,0079	0,0146	0,0024		
Soude........	0,0105	0,0195	0,0049		
Oxyde ferrique.	0,0549	0,1017	0,0311	0,0610	1
Alumine.....	0,0347	0,0642	0,0299		
	0,5306	0,9818			

La seconde analyse, faite sur $1^{gr},1630$ de cristaux bruns, m'a donné :

		En dix-millièmes.	Oxygène.		Rapports.
Silice	0,4459	0,3834	0,1991		3
Chaux....... ..	0,3727	0,3205	0,0900		
Magnésie.....	0,0780	0,0671	0,0259	0,1238	2
Potasse.......	0,0175	0,0151	0,0025		
Soude........	0,0246	0,0212	0,0054		
Oxyde ferrique.	0,1165	0,1002	0,0307	0,709	1
Alumine......	0,1001	0,0861	0,0402		
Ox. de mang..	traces.				
	1,1553	0,9936			

On voit, dans ces deux analyses, que l'oxygène des bases réunies est à peu près égal à l'oxygène de la silice ; que l'oxygène de la chaux, de la magnésie, de la soude et de la potasse est le double de l'oxygène de l'alumine et de l'oxyde ferrique. La première analyse nous montre ces rapports plus nettement que la seconde. J'attribue les faibles différences que présente cette dernière aux mélanges accidentels contenus dans les cristaux employés. Le rapport simple que j'indique me paraît donc très-probable, et je propose, en conséquence, de représenter la mélilite par la formule

$$(\dddot{Al}, \dddot{Fe})\, \dddot{Si} + 2(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{K}, \dot{N})^3\, \dddot{Si}.$$

Humboldtilite.

La humboldtilite se trouve en masses cristallines parmi les blocs de la Somma. Elle est ordinairement recouverte d'un léger enduit calcaire, terreux, que les acides faibles enlèvent avec facilité. De petits cristaux noirs de pyrogène l'accompagnent et la traversent fréquemment. Ses propriétés physiques sont tout à fait semblables à celles de la mélilite. Sa couleur est généralement jaune très-pâle ; sa cassure est vitreuse, elle raye faiblement le verre. Sa pesanteur spécifique, que j'ai cherché à déterminer dans plusieurs expériences, en opérant sur des quantités variables d'échantillons choisis et réduits en petits fragments, s'est trouvée égale à 2,90, en moyenne, et à la température de 12 degrés centigrades. Ses cristaux sont plus volumineux que ceux de la mélilite de Capo-di-Bove. On n'y observe que des traces de clivage dans une direction parallèle à la base.

Leur forme dérive également d'un prisme droit à base carrée. M. Descloizeaux, qui s'est réservé de mesurer et de déterminer les cristaux de cette substance, a consigné plus loin le résultat de ses observations.

Les caractères chimiques de ce minéral se rapportent encore entièrement à ceux de la mélilite, avec cette seule

différence que la réaction du fer y est moins marquée. Du reste, même degré de fusibilité sous l'action du chalumeau, même facilité à se décomposer à froid daus l'acide chlorhydrique en formant une gelée, enfin mêmes principes constituants. L'analyse que j'en ai faite, par la méthode suivie pour la mélilite, me semble lever toute espèce de doute à cet égard.

M. Scacchi, professeur de minéralogie à Naples, auteur de plusieurs Mémoires très-intéressants, m'a montré, dans sa belle collection de produits de la Somma, des cristaux de humboldtilite d'une grande netteté : c'est sur des échantillons tout à fait semblables que j'ai entrepris une analyse.

En opérant sur $0^{gr},7908$, j'ai obtenu

		En 10000es.		Oxygène.	Rapports.
Silice.........	0,3215	0,4069	"	0,2114	3
Chaux........	0,2513	0,3181	0,0893		
Magnésie......	0,0454	0,0575	0,0222	0,1234	2
Potasse	0,0029	0,0036	0,0006		
Soude.	0,0350	0,0443	0,0113		
Alumine.	0,0860	0,1088	0,0508	0,0643	1
Oxyde ferrique.	0,0350	0,0443	0,0135		
	0,7771	0,9835			

Dans cette analyse nous trouvons le même rapport que dans celles de la mélilite, entre les quantités relatives des bases et de la silice. Il est à remarquer toutefois que la proportion de l'oxyde ferrique est ici bien inférieure à celle de l'alumine, et que l'inverse a lieu dans la mélilite; mais on sait que l'oxyde ferrique et l'alumine étant isomorphes peuvent se substituer l'un à l'autre sans changer les rapports entre les parties d'un composé auquel ils appartiennent; plusieurs groupes minéralogiques, et notamment celui des grenats, en fournissent de nombreux exemples.

La humboldtilite avait été analysée, il y a plusieurs années, par MM. Monticelli et Covelli, et plus récemment par M. Kobell (*Annales des Mines*, 1834, tome V).

L'analyse de M. Kobell et la mienne s'accordent presque

complétement : elles diffèrent en ce que, dans l'une, le fer est évalué au minimum d'oxydation, tandis qu'il est évalué dans l'autre au maximum. M. Kobell, ayant réuni cet oxyde aux bases à 1 atome d'oxygène, a déduit de son analyse une formule qui me paraît assez compliquée. Selon mon opinion, appuyée sur les expériences que j'ai décrites plus haut, le fer devant être évalué, dans ces minéraux, à l'état de peroxyde, isomorphe de l'alumine, la formule qu'on en tire devient plus simple et permet de réunir en une seule espèce deux substances qui présentaient déjà tant de points de rapprochements. Si les minéralogistes adoptent ma manière de voir, la mélilite et la humboldtilite étant représentées par la formule

$$(\dddot{Al}\ \dddot{Fe})\dddot{Si} + 2(\dot{Ca},\dot{Mg},\dot{K},\dot{N},)^3\ \dddot{Si},$$

ne formeront plus qu'une seule et même espèce bien distincte, par ses propriétés physiques et chimiques, de toutes celles qui sont déjà connues.

Il deviendrait alors nécessaire de désigner cette espèce d'une manière univoque. Le nom de *mélilite* a l'inconvénient de se confondre avec celui de *mellite* adopté depuis longtemps pour une autre substance bien définie. On pourrait donc supprimer avec avantage le nom de *mélilite* et conserver celui de *humboldtilite* qui resterait comme un faible hommage de la minéralogie au savant illustre à qui la science est redevable de si précieux travaux.

ANALYSE DE LA GEHLENITE DE FASSA;

PAR M. A. DAMOUR.

La *gehlenite de Fassa* semblant, d'après ses caractères extérieurs, se rapprocher de la humboldtilite, je l'ai soumise à un nouvel examen en opérant sur des fragments de

cristaux à cassure vitreuse et complétement débarrassés, au moyen d'un acide faible, du carbonate de chaux qui les enveloppe habituellement. L'analyse que j'en ai faite, en suivant la méthode décrite dans le précédent Mémoire, s'est trouvée presque complétement d'accord avec les résultats obtenus anciennement par MM. Fuchs et Thomson.

En évaluant à l'état de peroxyde isomorphe de l'alumine la petite quantité de fer contenue dans la gehlenite, j'ai trouvé sur 0gr,7700,

Silice..........	0,2400
Alumine..........	0,1525
Oxyde ferrique..	0,0460
Chaux..........	0,2935
Magnésie.......	0,0170
Soude..........	0,0026
Eau............	0,0118
	0,7634

Ces résultats, évalués en dix-millièmes, nous donnent

			Oxygène.	Rapports.
Silice.........	0,116		0,1618	3
Alumine......	0,1980	0,0924	0,1107	2
Oxyde ferrique.	0,0597	0,0183		
Chaux.........	0,3811	0,1070		
Magnésie......	0,0220	0,0085	0,1163	2
Soude.........	0,0033	0,0008		
Eau...........	0,0153			
	0,9910			

La silice est ici en quantité bien inférieure à celle qu'on trouve dans la humboldtilite; la proportion de l'alumine au contraire est beaucoup plus forte; il ne me paraît donc pas possible de réunir la gehlenite à l'espèce précédente.

On a déjà proposé, pour certains minéraux de la classe des silicides, et notamment pour la gehlenite, de considérer l'alumine comme jouant le rôle d'acide avec les bases à 1 atome d'oxygène et comme pouvant se substituer à la silice, et réciproquement, en proportions équivalentes et variables. Suivant cette manière de voir, et en supposant que la gehlenite contînt du protoxyde de fer au lieu de per-

oxyde, on représenterait assez bien cette substance par la formule

$$\left.\begin{matrix} Mg^3 \\ \dot{F}^3 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \dddot{Si}^2 \\ \dddot{Al}^2 \end{matrix}\right.$$

qui s'appliquerait aussi à la humboldtilite de la Somma; mais il deviendrait difficile alors de faire entrer dans ce groupe la mélilite de Capo-di-Bove que tant de motifs m'ont déterminé à réunir à la humboldtilite. J'ajouterai que si l'on admettait que la silice et l'alumine étant isomorphes pussent se remplacer mutuellement sans que cette substitution réciproque dût porter atteinte à la constitution des espèces dont ces deux substances font partie, il en résulterait que dans certains cas la proportion de la silice devenant de plus en plus prédominante, finirait par réduire celle de l'alumine à zéro, et que l'inverse pourrait se présenter également. La formule que j'ai exposée tout à l'heure comme applicable à la gehlenite et à la humboldtilite se réduirait en définitive à celle-ci plus générale :

$$\dot{r}^3 \dddot{R}^2,$$

$\dot{r}$ représentant les bases à 1 atome d'oxygène, et $\dddot{R}^2$ représentant soit la silice, soit l'alumine. On serait conduit alors à ranger sous cette même formule la gehlenite, la humboldtilite, l'idocrase, la wollastonite, le pyroxène, le rhodonite, substances qui diffèrent tellement entre elles par leurs caractères extérieurs et leurs propriétés, que personne jusqu'ici n'a pensé à les réunir.

La famille des grenats, qui rend si évidente la loi d'isomorphie, a permis de ranger ses différentes espèces et variétés sous la formule générale

$$\dot{r}\ \dddot{Si} + \dddot{R}\ \dddot{Si}.$$

Peu importe en effet que, dans ce groupe, la chaux soit

remplacée en tout ou en partie par son équivalent de magnésie ou d'oxyde ferreux, ou que l'alumine disparaisse pour faire place à l'oxyde ferrique et à l'oxyde chromique. Les combinaisons résultant de la substitution de ces différentes bases les unes aux autres présentent toujours les caractères généraux et essentiels qui distinguent les grenats. J'ai cherché à démontrer qu'il n'en serait pas de même si l'on voulait admettre des substitutions analogues entre la silice et l'alumine, et qu'on s'exposerait, dans ce cas, à comprendre dans une même famille, des espèces dont les caractères sont tout à fait dissemblables. Par ces motifs, il me semble naturel et prudent de maintenir à part l'espèce *gehlenite* et de lui conserver la formule déjà adoptée par MM. Brongniart, Berzelius et Rammelsberg :

$$2\,(\dot{Ca}\,\dot{Mg})^3\,\dddot{Si} + (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^2\dddot{Si}.$$

NOTE SUR LA DÉTERMINATION DE LA FORME PRIMITIVE DE LA HUMBOLDTILITE ;

Par M. DESCLOIZEAUX.

Les deux substances désignées sous les noms de *mélilite* et *humboldtilite*, qui cristallisent l'une et l'autre dans le système prismatique à base carrée, ne doivent plus, d'après les nouvelles analyses de M. Damour, former qu'une seule espèce à laquelle il propose de conserver le nom de *humboldtilite*. Nous espérons que l'application de ce nom à une espèce minérale, réunissant les deux caractères essentiels à son existence, une forme et une composition déterminées, sera favorablement accueillie des minéralogistes.

Il est vrai qu'il existe deux autres substances déjà dédiées à M. de Humboldt : l'une avait été séparée de la datholite par M. Lévy ; mais, dans ces dernières années, ce savant

a reconnu, après l'examen des cristaux de cette variété venant du Harz, qu'il n'y avait pas de raisons suffisantes pour en faire deux espèces distinctes.

L'autre, qui a paru à M. de Rivero formée d'acide oxalique et de fer, n'offrant qu'une combinaison binaire, peut être désignée par un nom chimique simple qui définit sa composition et que tout le monde peut comprendre; il serait à souhaiter que, pour la dénomination des minéraux de ce genre, on en revînt aux idées émises par Haüy, et adoptées par M. Dufrénoy.

Parmi les nombreux cristaux de mélilite que nous avons rapportés de Capo-di-Bove, il ne s'en est pas rencontré un seul qui offrît des modifications sur les arêtes ou sur les angles de la base du prisme; le seul cristal de ce genre que je connaisse est celui de la collection de monseigneur Medici-Spada, cité dans le Mémoire de M. Damour : il m'a paru que la facette modifiante fait avec la base un angle assez obtus; malheureusement le cristal est engagé sur la gangue, et les angles n'ont pu être mesurés.

Il n'a donc pas été possible jusqu'ici de déterminer directement la forme primitive de la mélilite; mais la humboldtilite de la Somma m'a fourni des données que me refusait celle de Capo-di-Bove; et, puisque ces deux variétés appartiennent à la même espèce, il doit être indifférent de déterminer la forme de l'une ou de l'autre.

J'ai détaché d'un échantillon appartenant à M. Damour une portion de cristal à faces planes et assez brillantes pour se prêter à la mesure au goniomètre de Wollaston, en employant, comme point de mire, une ligne très-fortement éclairée, ce qui s'obtient facilement au moyen d'une bonne lampe et d'un réflecteur vertical; ce cristal offrait (voyez *Pl. I, fig.* 2) une base p très-brillante, deux des faces b^1, deux des faces m, quatre des faces h^2, et deux des faces h^1; on pouvait donc facilement déduire de la mesure de ses incidences les dimensions de la forme primitive.

L'observation m'a donné les résultats suivants :

m sur	m =	90°00′
p	m =	90.00
m	h^1 =	135 00
m	h^2 =	153.30
h^1	h^2 =	161.35
p	b^1 =	147.15
b^1	b^1 =	135.00

Le calcul donnerait :

m sur	m =	90°00′
p	m =	90.00
m	h^1 =	135.00
m	h^2 =	153.26
h^1	h^2 =	161.34
p	b^1 =	147.15
b^1	b^1 =	135. 1,8″
m	b^1 =	122.45

Le rapport entre un côté de la base et la hauteur de la forme primitive, *fig.* 1re, calculé dans l'hypothèse que la face b^1 est le résultat d'un décroissement par une rangée sur les arêtes de la base est celui des nombres 14 et 9, de sorte que $b : h :: 14 : 9$.

M. Brooke a décrit dans le *Brande's Quartely Journal*, volume XVI, page 274, sous le nom de *somerwillite du Vésuve* des cristaux dont la forme, les modifications et leurs incidences sont identiques à celles de la humboldtilite; comme les cristaux de cette espèce, ils possèdent un seul clivage parallèle à la base; leur manière de se conduire au chalumeau est exactement la même; enfin ils sont associés dans les laves anciennes de la Somma, au calcaire et au mica noir. Il me paraît donc évident que les cristaux de la somerwillite sont les mêmes qui m'ont servi à établir les caractères cristallographiques de la humboldtilite. M. le professeur Scacchi, dans ses *Quadri cristallografici*, et M. Breithaupt, dans les *Annales de Poggendorf*, avaient déjà proposé la fusion de ces deux dénominations en une seule.

Quant à la sarcolite du Vésuve, que M. Breithaupt proposait également de réunir à la humboldtilite, il me semble que les caractères qu'on en connaît jusqu'ici suffisent pour en faire une espèce à part. En effet, cette substance cristallise aussi dans le système prismatique à base carrée; mais, si l'on examine la figure et les incidences données par

M. Brooke, dans le *Philosophical Magazine*, volume X, page 189, et insérées dans les *Annales des Mines*, t. VI, page 237, on voit, 1° que les dimensions de la forme primitive diffèrent de celles de la humboldtilite; 2° qu'en considérant successivement les plans *m* et h^1 de cette dernière espèce, comme les faces latérales de la forme primitive, ce qui place les faces b^1 sur les arêtes ou sur les angles de la base, on n'a, dans aucun cas, des angles égaux à ceux des faces correspondantes de la sarcolite; de plus, ce minéral offre, par rapport à une des faces placées sur les angles, une hémiédrie particulière et très-remarquable, et rien d'analogue n'existe dans la humboldtilite.

Enfin l'on trouve dans les *Quadri cristallografici* cités plus haut, l'analyse suivante de la sarcolite :

Silice........	42,11
Alumine.....	24,50
Chaux.......	32,43
Soude.......	2,93
	101,97

M. Scacchi ne donne, il est vrai, ces résultats que comme une première approximation; cependant leur comparaison avec ceux que la humboldtilite a donnés à M. Damour fournit un argument assez puissant en faveur de la séparation qu'exige la différence des formes cristallines de ces deux minéraux. En résumé, il y a donc lieu de distinguer trois espèces appartenant au prisme droit à base carrée et de compositions voisines, qui sont : la gehlenite, la sarcolite du Vésuve, et la humboldtilite, comprenant la mélilite et la somerwillite.

EXAMEN ANALYTIQUE DE QUELQUES CRISTAUX DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BEUDANTITE DE HORNHAUSEN (Nassau);

PAR M. A. DAMOUR.

Ces cristaux, de forme cubique, quelquefois modifiés sur les angles solides, se présentent sous deux aspects différents: les uns sont verdâtres, demi-transparents et très-nets; les autres paraissent d'un noir éclatant, vus par réflexion; ils sont bruns sur les bords minces, vus par transparence. Leur surface est brillante, mais inégale et ondulée.

Les cristaux verts et les cristaux noirs qui se montrent réunis sur les mêmes échantillons sont groupés sur une gangue de quartz et de fer hydroxydé. On les trouve associés à du plomb arséniaté très-pur, en prismes hexaèdres blancs, très-nets et quelquefois transparents.

Les échantillons mis à ma disposition appartenaient à la collection de l'École des Mines, où ils étaient classés sous le nom de *beudantite*. Les cristaux que j'ai pu en extraire étant en trop faible quantité pour me permettre d'entreprendre une analyse régulière, j'ai dû me borner aux essais qualitatifs dont je donne ici les résultats.

Essai des cristaux verdâtres demi-transparents.

Chauffés dans le tube fermé, ces cristaux fondent et dégagent de l'eau qui n'exerce aucune réaction sur le papier bleu de tournesol.

Fondus sur le charbon avec du tartrate de potasse et du carbonate de soude, ils se réduisent en globules métalliques très-cassantes, de couleur grise et essentiellement composés d'arsenic et de fer.

Fondus avec le sel de phosphore sur une petite coupelle blanche, ils se dissolvent rapidement et manifestent la couleur indicative de l'oxyde de fer. Un globule d'étain, ajouté

à la matière fondue, lui communique une couleur noir-brunâtre très-prononcée et donne lieu à un dégagement de vapeurs arsenicales (1).

Leur poussière, dont la couleur est le jaune très-pâle, étant mise en contact avec de la potasse caustique, prend immédiatement la couleur brune de l'oxyde ferrique.

Réduits en poudre, ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique qu'ils colorent en brun; une lame de cuivre fraîchement décapée, étant plongée dans cette dissolution acide chaude, se recouvre d'un enduit noir d'arsenic.

Il résulte de ce qui précède que ces cristaux sont essentiellement formés d'acide arsénique, d'oxyde de fer et d'eau; leurs propriétés physiques et chimiques sont complétement identiques à celles de l'espèce minérale déjà connue sous le nom de *pharmakosidérite*.

Cristaux noirs, cubiques, de la même localité, et associés aux précédents sur les mêmes échantillons.

Chauffés dans le tube, ils dégagent de l'eau qui rougit promptement le papier bleu de tournesol.

(1) Cette méthode peut servir, comme on le voit, à reconnaître, dans certaines combinaisons, la présence de l'arsenic. Il y a longtemps que j'en fais usage et je ne l'ai vue décrite nulle part. Je l'emploie avec succès pour mettre l'arsenic en évidence dans les arséniates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de zinc et de fer. Elle serait sans valeur pour les arséniates des métaux réductibles par l'étain. On chauffe, sur une petite coupelle blanche, un peu de sel de phosphore cristallisé, auquel on a mêlé une faible quantité du sel présumé contenir de l'arsenic. Lorsque le mélange a cessé de bouillonner, on pose sur la matière fondue et encore chaude, une lame d'étain métallique qui se fond immédiatement et se divise en globules sur la coupelle. Au moment où le contact a lieu, une odeur arsenicale se manifeste, et lorsque la matière commence à se refroidir, de nombreuses taches noires s'étendent sur la coupelle : on ajoute un peu de sel de phosphore, on chauffe au feu de réduction, et la couleur noire disparaît, mais le refroidissement la fait reparaître, et l'on peut renouveler l'essai cinq à six fois avant que l'arsenic soit complétement volatilisé.

Pour essayer le sulfure d'arsenic, je le convertis en arséniate et en sulfate potassique, en le faisant brûler avec du nitrate, et j'opère ensuite comme il est dit ci-dessus.

Fondus sur le charbon avec le tartrate de potasse et le carbonate de soude, ils se réduisent partiellement en petits globules métalliques malléables. La matière fondue s'entoure d'une auréole jaune-verdâtre et dégage, lorsqu'on l'humecte d'eau, une odeur d'hydrogène sulfuré.

Les globules métalliques dégagés du charbon se dissolvent dans l'acide nitrique. La dissolution ne se trouble pas lorsqu'on l'étend d'eau. Si l'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique, il s'y forme immédiatement un dépôt blanc de sulfate plombique.

Fondus avec le sel de phosphore, les cristaux noirs présentent les mêmes caractères que les précédents, en donnant la réaction de l'arsenic et de l'oxyde de fer.

Réduits en poudre, ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, qu'ils colorent en brun. Une lame de cuivre étant placée dans cette dissolution acide chaude se recouvre d'un enduit noir d'arsenic.

Ces différents essais indiquent que les cristaux noirs sont formés d'acide arsénique, d'oxyde de fer, d'eau et d'une quantité appréciable d'oxyde plombique. La réaction produite sur le papier de tournesol et l'odeur d'hydrogène sulfuré que dégage le carbonate de soude fondu sur le charbon avec la poudre du minéral, annonceraient encore dans ce dernier la présence du soufre, soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'acide sulfurique.

Si les essais qualitatifs que je viens de décrire ne peuvent être suffisants pour traduire en formule la composition de cette espèce minérale, ils me paraissent du moins établir assez nettement que la substance en cristaux noirs décrite sous le nom de *beudantite* n'est pas, comme on l'avait cru d'abord, une simple combinaison d'oxyde ferrique et d'oxyde plombique, mais qu'elle est principalement formée d'arséniate ferrique hydraté renfermant une certaine proportion d'oxyde ou de sulfure plombique.

Maintenant on peut supposer, ou que de l'oxyde plom-

bique entre en combinaison dans la substance, ou que du sulfure plombique s'y trouve accidentellement mêlé.

Dans la première hypothèse, le minéral serait un arséniate, ou un arsénio-sulfate ferrique hydraté, uni à un arséniate plombique; mais cette combinaison est peu probable. L'arséniate plombique cristallise en rhomboïdes, et, des deux arséniates de fer connus, l'un cristallise en prismes droits rhomboïdaux, l'autre en cubes. Ces derniers, n'étant pas isomorphes avec l'arséniate plombique, ne me paraissent pas devoir s'unir avec lui en proportions fixes. Nous ne connaissons d'ailleurs, dans la nature, aucun composé formé d'un acide combiné aux oxydes de fer et de plomb.

La seconde supposition me paraît plus vraisemblable. En effet, les cristaux verts, que tout porte à considérer comme très-purs, n'ont offert aucun indice de plomb ni de soufre. Les cristaux noirs se montrant sous la même forme, reposant sur la même gangue que les premiers, et formés également en majeure partie d'acide arsénique, d'oyde de fer et d'eau, doivent appartenir à la même espèce. Leur couleur foncée, le contenu de plomb et de soufre, s'expliqueront naturellement si l'on admet qu'ils renferment un mélange accidentel de sulfure plombique. Les matières plombeuses qui leur sont associées fournissent une présomption de plus à cet égard.

On sait, du reste, que ces sortes de mélanges se rencontrent très-fréquemment dans le règne minéral. Je citerai comme exemple le plomb carbonaté, ordinairement incolore ou de couleur blanche, mais qui se montre souvent en cristaux teintés en noir par des sulfures plombique, cuivrique et argentique, mélangés et disséminés accidentellement dans toute leur masse.

De tout ce qui précède, je suis amené à conclure que le minéral désigné sous le nom de *beudantite* avait été classé à tort comme espèce distincte; il me paraît devoir être

réuni à l'espèce déjà connue sous le nom de *pharmako-sidérite*.

EXAMEN CRISTALLOGRAPHIQUE DES CRISTAUX DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BEUDANTITE;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

La substance dans laquelle Wollaston n'avait reconnu que la présence de l'oxyde de fer et de l'oxyde de plomb, et qui avait reçu de M. Lévy le nom de *beudantite*, a été décrite par ce minéralogiste comme cristallisant en rhomboïdes légèrement obtus de 92° 30'.

En examinant avec une forte loupe les petits cristaux verts et noirs qui étaient désignés dans la collection de l'École des Mines sous le nom de *beudantite*, et dont M. Damour vient de faire l'essai, j'ai reconnu que ces cristaux étaient des cubes à faces ondulées ou striées parallèlement à une diagonale, comme la pharmakosidérite de Cornouailles; les uns ne possèdent aucune modification, d'autres offrent des troncatures régulières sur tous leurs angles solides et sur toutes leurs arêtes; les faces produites par ces modifications étant plus nettes que celles des cubes, j'ai pu mesurer l'inclinaison mutuelle des troncatures de deux angles voisins, et je l'ai trouvée de 109°15' environ; l'incidence d'une de ces troncatures sur la base du cube m'a donné 125 degrés environ; ces faces appartiennent donc à l'octaèdre régulier, tandis que les modifications placées sur les arêtes sont les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

D'autres cristaux m'ont offert exactement le même genre d'hémiédrie qu'on remarque sur les cristaux de Cornouailles, et qui consistent en ce que quatre seulement des angles solides du cube sont remplacés par une face du tétraèdre régulier.

La gangue et la localité des échantillons appartenant à l'École des Mines étant bien celles de la substance décrite par M. Lévy, on ne peut guère douter que les cristaux que nous avons examinés, M. Damour et moi, ne soient la véritable beudantite; et dès lors on voit que les caractères chimiques et cristallographiques sont d'accord pour prouver que cette espèce est identique à la pharmakosidérite de Cornouailles, sauf un peu de plomb qu'elle contient accidentellement, et qu'on doit la retrancher de la classification minéralogique.

SUR LA PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ VOLTAIQUE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

C'est un fait connu depuis longtemps que les corps simples métalloïdes, quoique liquides, ne conduisent pas le courant électrique : c'est là le cas du soufre, du brome, de l'iode, etc. Les travaux de Faraday sur la conductibilité et l'électrolisation ont en quelque sorte expliqué cette impuissance des corps simples cités, pour conduire le courant électrique. Une étude qui restait à faire, c'était celle de l'action chimique de ces mêmes corps sur les métaux, et du développement d'électricité dans cette action : c'est cette étude qui forme le sujet principal de ce Mémoire. Je fais plonger, dans un liquide séparé en deux compartiments par une membrane, deux lames métalliques dont chacune occupe un de ces compartiments. Ces deux lames sont réunies aux extrémités d'un galvanomètre qui n'était pas très-sensible. J'ai employé d'abord une petite lame de cuivre et une de platine, et de l'eau de source pour liquide. L'aiguille du galvanomètre s'arrêta à 4 degrés en démontrant un courant dirigé, comme il est juste, du cuivre au

platine dans le liquide. Je fais alors passer un courant de chlore bien pur, et tout à fait exempt d'acide chlorhydrique sur la lame de cuivre. Je vois l'aiguillette revenir à zéro et s'y arrêter. En renouvelant plusieurs fois l'expérience, il m'est arrivé quelquefois de l'avoir vue marcher du côté opposé. Je renouvelle l'expérience après avoir mis du nouveau liquide, nettoyé les lames et attendu que l'aiguille se fixe à la déviation précédente de 4 ou 5 degrés. Alors je fais passer le courant de chlore sur le platine et je vois l'aiguille dévier davantage, et arriver de 4 jusqu'à 25 degrés ou 3 pour 100. La direction du courant est toujours la même. J'ai répété cette expérience exactement de la même manière avec un couple d'étain et de platine; j'ai obtenu les mêmes résultats. En prenant le zinc et le platine, le fer et le platine, j'ai également observé que le passage du chlore sur la lame de platine renforçait le courant, et qu'il le détruisait lorsque l'action de ce gaz était portée sur la lame du métal électro-positif.

Au lieu de chlore, j'ai employé le brome et l'iode, et les résultats ont été exactement les mêmes. J'ajouterai que dans l'action de ces corps métalloïdes sur les métaux que j'ai nommés, on voyait la combinaison chimique s'opérer : le zinc, le cuivre, l'étain, le fer se combinaient avec le chlore, l'iode et le brome. Comment l'action de ces corps sur la lame de platine pouvait-elle augmenter l'intensité du courant? J'ai cru d'abord pouvoir m'expliquer ce fait en recourant à l'affinité du chlore pour l'hydrogène qui tend à se développer sur la lame de platine, et, par là, à la suppression du courant secondaire.

Il restait toujours à expliquer, en harmonie avec les théories générales admises, le défaut de l'action chimique des métalloïdes sur les métaux, pour développer le courant électrique. Mais avant de nier absolument ce développement dans ce cas d'action chimique, il fallait encore étendre les expériences en augmentant l'intensité de ces

M. Brooke, dans le *Philosophical Magazine*, volume X, page 189, et insérées dans les *Annales des Mines*, t. VI, page 237, on voit, 1° que les dimensions de la forme primitive diffèrent de celles de la humboldtilite; 2° qu'en considérant successivement les plans m et h^1 de cette dernière espèce, comme les faces latérales de la forme primitive, ce qui place les faces b^1 sur les arêtes ou sur les angles de la base, on n'a, dans aucun cas, des angles égaux à ceux des faces correspondantes de la sarcolite; de plus, ce minéral offre, par rapport à une des faces placées sur les angles, une hémiédrie particulière et très-remarquable, et rien d'analogue n'existe dans la humboldtilite.

Enfin l'on trouve dans les *Quadri cristallografici* cités plus haut, l'analyse suivante de la sarcolite :

Silice........	42,11
Alumine.....	24,50
Chaux.......	32,43
Soude.......	2,93
	101,97

M. Scacchi ne donne, il est vrai, ces résultats que comme une première approximation; cependant leur comparaison avec ceux que la humboldtilite a donnés à M. Damour fournit un argument assez puissant en faveur de la séparation qu'exige la différence des formes cristallines de ces deux minéraux. En résumé, il y a donc lieu de distinguer trois espèces appartenant au prisme droit à base carrée et de compositions voisines, qui sont : la gehlenite, la sarcolite du Vésuve, et la humboldtilite, comprenant la mélilite et la somerwillite.

EXAMEN ANALYTIQUE DE QUELQUES CRISTAUX DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BEUDANTITE DE HORNHAUSEN (Nassau);

PAR M. A. DAMOUR.

Ces cristaux, de forme cubique, quelquefois modifiés sur les angles solides, se présentent sous deux aspects différents: les uns sont verdâtres, demi-transparents et très-nets; les autres paraissent d'un noir éclatant, vus par réflexion; ils sont bruns sur les bords minces, vus par transparence. Leur surface est brillante, mais inégale et ondulée.

Les cristaux verts et les cristaux noirs qui se montrent réunis sur les mêmes échantillons sont groupés sur une gangue de quartz et de fer hydroxydé. On les trouve associés à du plomb arséniaté très-pur, en prismes hexaèdres blancs, très-nets et quelquefois transparents.

Les échantillons mis à ma disposition appartenaient à la collection de l'École des Mines, où ils étaient classés sous le nom de *beudantite*. Les cristaux que j'ai pu en extraire étant en trop faible quantité pour me permettre d'entreprendre une analyse régulière, j'ai dû me borner aux essais qualitatifs dont je donne ici les résultats.

Essai des cristaux verdâtres demi-transparents.

Chauffés dans le tube fermé, ces cristaux fondent et dégagent de l'eau qui n'exerce aucune réaction sur le papier bleu de tournesol.

Fondus sur le charbon avec du tartrate de potasse et du carbonate de soude, ils se réduisent en globules métalliques très-cassantes, de couleur grise et essentiellement composés d'arsenic et de fer.

Fondus avec le sel de phosphore sur une petite coupelle blanche, ils se dissolvent rapidement et manifestent la couleur indicative de l'oxyde de fer. Un globule d'étain, ajouté

à la matière fondue, lui communique une couleur noir-brunâtre très-prononcée et donne lieu à un dégagement de vapeurs arsenicales (1).

Leur poussière, dont la couleur est le jaune très-pâle, étant mise en contact avec de la potasse caustique, prend immédiatement la couleur brune de l'oxyde ferrique.

Réduits en poudre, ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique qu'ils colorent en brun; une lame de cuivre fraîchement décapée, étant plongée dans cette dissolution acide chaude, se recouvre d'un enduit noir d'arsenic.

Il résulte de ce qui précède que ces cristaux sont essentiellement formés d'acide arsénique, d'oxyde de fer et d'eau; leurs propriétés physiques et chimiques sont complétement identiques à celles de l'espèce minérale déjà connue sous le nom de *pharmakosidérite*.

Cristaux noirs, cubiques, de la même localité, et associés aux précédents sur les mêmes échantillons.

Chauffés dans le tube, ils dégagent de l'eau qui rougit promptement le papier bleu de tournesol.

---

(1) Cette méthode peut servir, comme on le voit, à reconnaître, dans certaines combinaisons, la présence de l'arsenic. Il y a longtemps que j'en fais usage et je ne l'ai vue décrite nulle part. Je l'emploie avec succès pour mettre l'arsenic en évidence dans les arséniates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de zinc et de fer. Elle serait sans valeur pour les arséniates des métaux réductibles par l'étain. On chauffe, sur une petite coupelle blanche, un peu de sel de phosphore cristallisé, auquel on a mêlé une faible quantité du sel présumé contenir de l'arsenic. Lorsque le mélange a cessé de bouillonner, on pose sur la matière fondue et encore chaude, une lame d'étain métallique qui se fond immédiatement et se divise en globules sur la coupelle. Au moment où le contact a lieu, une odeur arsenicale se manifeste, et lorsque la matière commence à se refroidir, de nombreuses taches noires s'étendent sur la coupelle : on ajoute un peu de sel de phosphore, on chauffe au feu de réduction, et la couleur noire disparaît, mais le refroidissement la fait reparaître, et l'on peut renouveler l'essai cinq à six fois avant que l'arsenic soit complétement volatilisé.

Pour essayer le sulfure d'arsenic, je le convertis en arséniate et en sulfate potassique, en le faisant brûler avec du nitrate, et j'opère ensuite comme il est dit ci-dessus.

Fondus sur le charbon avec le tartrate de potasse et le carbonate de soude, ils se réduisent partiellement en petits globules métalliques malléables. La matière fondue s'entoure d'une auréole jaune-verdâtre et dégage, lorsqu'on l'humecte d'eau, une odeur d'hydrogène sulfuré.

Les globules métalliques dégagés du charbon se dissolvent dans l'acide nitrique. La dissolution ne se trouble pas lorsqu'on l'étend d'eau. Si l'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique, il s'y forme immédiatement un dépôt blanc de sulfate plombique.

Fondus avec le sel de phosphore, les cristaux noirs présentent les mêmes caractères que les précédents, en donnant la réaction de l'arsenic et de l'oxyde de fer.

Réduits en poudre, ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, qu'ils colorent en brun. Une lame de cuivre étant placée dans cette dissolution acide chaude se recouvre d'un enduit noir d'arsenic.

Ces différents essais indiquent que les cristaux noirs sont formés d'acide arsénique, d'oxyde de fer, d'eau et d'une quantité appréciable d'oxyde plombique. La réaction produite sur le papier de tournesol et l'odeur d'hydrogène sulfuré que dégage le carbonate de soude fondu sur le charbon avec la poudre du minéral, annonceraient encore dans ce dernier la présence du soufre, soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'acide sulfurique.

Si les essais qualitatifs que je viens de décrire ne peuvent être suffisants pour traduire en formule la composition de cette espèce minérale, ils me paraissent du moins établir assez nettement que la substance en cristaux noirs décrite sous le nom de *beudantite* n'est pas, comme on l'avait cru d'abord, une simple combinaison d'oxyde ferrique et d'oxyde plombique, mais qu'elle est principalement formée d'arséniate ferrique hydraté renfermant une certaine proportion d'oxyde ou de sulfure plombique.

Maintenant on peut supposer, ou que de l'oxyde plom-

bique entre en combinaison dans la substance, ou que du sulfure plombique s'y trouve accidentellement mêlé.

Dans la première hypothèse, le minéral serait un arséniate, ou un arsénio-sulfate ferrique hydraté, uni à un arséniate plombique; mais cette combinaison est peu probable. L'arséniate plombique cristallise en rhomboïdes, et, des deux arséniates de fer connus, l'un cristallise en prismes droits rhomboïdaux, l'autre en cubes. Ces derniers, n'étant pas isomorphes avec l'arséniate plombique, ne me paraissent pas devoir s'unir avec lui en proportions fixes. Nous ne connaissons d'ailleurs, dans la nature, aucun composé formé d'un acide combiné aux oxydes de fer et de plomb.

La seconde supposition me paraît plus vraisemblable. En effet, les cristaux verts, que tout porte à considérer comme très-purs, n'ont offert aucun indice de plomb ni de soufre. Les cristaux noirs se montrant sous la même forme, reposant sur la même gangue que les premiers, et formés également en majeure partie d'acide arsénique, d'oyde de fer et d'eau, doivent appartenir à la même espèce. Leur couleur foncée, le contenu de plomb et de soufre, s'expliqueront naturellement si l'on admet qu'ils renferment un mélange accidentel de sulfure plombique. Les matières plombeuses qui leur sont associées fournissent une présomption de plus à cet égard.

On sait, du reste, que ces sortes de mélanges se rencontrent très-fréquemment dans le règne minéral. Je citerai comme exemple le plomb carbonaté, ordinairement incolore ou de couleur blanche, mais qui se montre souvent en cristaux teintés en noir par des sulfures plombique, cuivrique et argentique, mélangés et disséminés accidentellement dans toute leur masse.

De tout ce qui précède, je suis amené à conclure que le minéral désigné sous le nom de *beudantite* avait été classé à tort comme espèce distincte; il me paraît devoir être

réuni à l'espèce déjà connue sous le nom de *pharmako-sidérite*.

EXAMEN CRISTALLOGRAPHIQUE DES CRISTAUX DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BEUDANTITE;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

La substance dans laquelle Wollaston n'avait reconnu que la présence de l'oxyde de fer et de l'oxyde de plomb, et qui avait reçu de M. Lévy le nom de *beudantite*, a été décrite par ce minéralogiste comme cristallisant en rhomboïdes légèrement obtus de 92° 30'.

En examinant avec une forte loupe les petits cristaux verts et noirs qui étaient désignés dans la collection de l'École des Mines sous le nom de *beudantite*, et dont M. Damour vient de faire l'essai, j'ai reconnu que ces cristaux étaient des cubes à faces ondulées ou striées parallèlement à une diagonale, comme la pharmakosidérite de Cornouailles; les uns ne possèdent aucune modification, d'autres offrent des troncatures régulières sur tous leurs angles solides et sur toutes leurs arêtes; les faces produites par ces modifications étant plus nettes que celles des cubes, j'ai pu mesurer l'inclinaison mutuelle des troncatures de deux angles voisins, et je l'ai trouvée de 109°15' environ; l'incidence d'une de ces troncatures sur la base du cube m'a donné 125 degrés environ; ces faces appartiennent donc à l'octaèdre régulier, tandis que les modifications placées sur les arêtes sont les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

D'autres cristaux m'ont offert exactement le même genre d'hémiédrie qu'on remarque sur les cristaux de Cornouailles, et qui consistent en ce que quatre seulement des angles solides du cube sont remplacés par une face du tétraèdre régulier.

La gangue et la localité des échantillons appartenant à l'École des Mines étant bien celles de la substance décrite par M. Lévy, on ne peut guère douter que les cristaux que nous avons examinés, M. Damour et moi, ne soient la véritable beudantite; et dès lors on voit que les caractères chimiques et cristallographiques sont d'accord pour prouver que cette espèce est identique à la pharmakosidérite de Cornouailles, sauf un peu de plomb qu'elle contient accidentellement, et qu'on doit la retrancher de la classification minéralogique.

SUR LA PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ VOLTAIQUE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

C'est un fait connu depuis longtemps que les corps simples métalloïdes, quoique liquides, ne conduisent pas le courant électrique : c'est là le cas du soufre, du brome, de l'iode, etc. Les travaux de Faraday sur la conductibilité et l'électrolisation ont en quelque sorte expliqué cette impuissance des corps simples cités, pour conduire le courant électrique. Une étude qui restait à faire, c'était celle de l'action chimique de ces mêmes corps sur les métaux, et du développement d'électricité dans cette action : c'est cette étude qui forme le sujet principal de ce Mémoire. Je fais plonger, dans un liquide séparé en deux compartiments par une membrane, deux lames métalliques dont chacune occupe un de ces compartiments. Ces deux lames sont réunies aux extrémités d'un galvanomètre qui n'était pas très-sensible. J'ai employé d'abord une petite lame de cuivre et une de platine, et de l'eau de source pour liquide. L'aiguille du galvanomètre s'arrêta à 4 degrés en démontrant un courant dirigé, comme il est juste, du cuivre au

platine dans le liquide. Je fais alors passer un courant de chlore bien pur, et tout à fait exempt d'acide chlorhydrique sur la lame de cuivre. Je vois l'aiguillette revenir à zéro et s'y arrêter. En renouvelant plusieurs fois l'expérience, il m'est arrivé quelquefois de l'avoir vue marcher du côté opposé. Je renouvelle l'expérience après avoir mis du nouveau liquide, nettoyé les lames et attendu que l'aiguille se fixe à la déviation précédente de 4 ou 5 degrés. Alors je fais passer le courant de chlore sur le platine et je vois l'aiguille dévier davantage, et arriver de 4 jusqu'à 25 degrés ou 3 pour 100. La direction du courant est toujours la même. J'ai répété cette expérience exactement de la même manière avec un couple d'étain et de platine; j'ai obtenu les mêmes résultats. En prenant le zinc et le platine, le fer et le platine, j'ai également observé que le passage du chlore sur la lame de platine renforçait le courant, et qu'il le détruisait lorsque l'action de ce gaz était portée sur la lame du métal électro-positif.

Au lieu de chlore, j'ai employé le brome et l'iode, et les résultats ont été exactement les mêmes. J'ajouterai que dans l'action de ces corps métalloïdes sur les métaux que j'ai nommés, on voyait la combinaison chimique s'opérer : le zinc, le cuivre, l'étain, le fer se combinaient avec le chlore, l'iode et le brome. Comment l'action de ces corps sur la lame de platine pouvait-elle augmenter l'intensité du courant? J'ai cru d'abord pouvoir m'expliquer ce fait en recourant à l'affinité du chlore pour l'hydrogène qui tend à se développer sur la lame de platine, et, par là, à la suppression du courant secondaire.

Il restait toujours à expliquer, en harmonie avec les théories générales admises, le défaut de l'action chimique des métalloïdes sur les métaux, pour développer le courant électrique. Mais avant de nier absolument ce développement dans ce cas d'action chimique, il fallait encore étendre les expériences en augmentant l'intensité de ces

actions des corps métalloïdes sur les métaux, et en abandonnant par conséquent l'usage du galvanomètre.

J'ai eu recours pour cela à l'action électro-chimique du courant, et l'appareil que j'ai employé est très-simple. C'est une capsule de porcelaine dans l'intérieur de laquelle je fixe une espèce de capsule plus petite, faite de cette argile qui n'a été cuite qu'imparfaitement, et telle qu'on l'emploie pour faire le diaphragme dans les piles de Grove et de Bunsen. Je verse dans la capsule intérieure de l'eau distillée dans laquelle j'ai dissous du sulfate de potasse, de manière à faire marquer 2 ou 3 degrés à la solution. L'espace entre la capsule intérieure et la plus grande est rempli d'une solution saturée de sulfate de cuivre, en ayant toujours soin que le niveau de ce second liquide soit de quelques millimètres inférieur à celui du liquide de la capsule interne. Je prépare alors un couple voltaïque fait d'un gros fil de platine, soudé à une lame d'un métal électro-positif. Je plonge le platine dans la solution de sulfate de cuivre, et l'autre métal dans le liquide de la capsule intérieure. On sait ce qui arrive lorsqu'un courant électrique est développé ; il y a du cuivre précipité sur le platine, et du métal électro-positif dissous dans le même temps : les quantités du métal dissous et du cuivre réduit sont équivalentes entre elles. J'ai répété et varié plusieurs fois ces expériences en employant le zinc amalgamé, l'étain, le cuivre en contact d'une solution d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, et j'ai toujours obtenu l'accord le plus parfait entre les résultats et la théorie. J'ai cité ces faits dans le but de confirmer et d'étendre la découverte de Faraday. Il s'agissait donc d'employer l'appareil que nous avons décrit, en agissant avec les corps simples métalloïdes sur le métal contenu dans la capsule intérieure.

Dans une première expérience, j'ai employé un couple zinc et platine, et la solution de sulfate de potasse dans la capsule intérieure. En chauffant tout l'appareil, on voit du

cuivre réduit sur le platine: en pesant le zinc pour déterminer la quantité qui s'est dissoute, et en pesant la quantité de cuivre qui s'est réduite dans le même temps, on trouve, comme nous l'avons dit, des quantités équivalentes entre elles. Je renouvelle l'expérience, et je fais passer un courant de chlore dans le liquide de la capsule intérieure, en chauffant la capsule dans le même temps; après, je pèse le zinc et le fil de platine pour déduire la quantité de zinc qui s'est dissoute, et la quantité de cuivre qui s'est réduite. Dans un grand nombre de ces expériences que j'ai tentées, j'ai trouvé que la quantité de zinc qui s'était dissoute était d'un tiers, jusqu'au double, plus grande que la quantité équivalente à celle du cuivre réduit. Évidemment cet excès de zinc s'était combiné au chlore. Dans d'autres expériences, j'ai employé un couple cuivre et platine; le liquide dans lequel est plongé le cuivre est toujours la solution du sulfate de potasse. Avec ce couple, on n'a pas de cuivre réduit sur le platine quand même on chaufferait l'appareil. Le cuivre apparaît quand on ajoute à la solution de sulfate de potasse un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Si l'on veut obtenir une quantité de cuivre suffisante pour en déterminer le poids, il faut ajouter beaucoup d'acide sulfurique et chauffer l'appareil. Je dois ajouter qu'on n'obtient jamais réduit tout le cuivre qui se dissout; la plus grande différence que j'ai obtenue a été d'un rapport de 48 degrés de cuivre dissous à 34 degrés de cuivre réduit. Il faudrait d'autres expériences, et le sujet serait bien important, pour s'expliquer ce défaut d'accord entre la théorie et l'expérience.

En faisant agir les métalloïdes sur le cuivre, lorsqu'il n'y a qu'une solution de sulfate de potasse au contact du cuivre, on peut dissoudre des quantités assez grandes de cuivre, sans voir aucune trace de cuivre se réduire sur le platine. C'est surtout avec le brome que j'ai agi dans ces expériences et que j'ai pu dissoudre jusqu'à 1 décigramme

de cuivre, sans voir apparaître le cuivre sur le platine. Pour pouvoir dissoudre le bromure de cuivre, j'ai ajouté au liquide quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Dans une expérience dans laquelle j'ai pu peser le cuivre réduit, j'ai trouvé que ce cuivre n'était que la cinquième partie du cuivre dissous. Au lieu de brome, j'ai employé un courant de chlore, après avoir ajouté au liquide quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

J'ai pu dissoudre de cette manière les quantités de cuivre sans obtenir la réduction du cuivre sur le platine. J'ai encore employé un couple bismuth et platine; j'ai fait passer un courant de chlore sur le bismuth, et pour dissoudre le chlorure à mesure qu'il se forme, j'ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique au liquide. Le cuivre qui se réduit n'a jamais surpassé la moitié de celle qui serait équivalente à celle du bismuth qui se dissout. Quand on n'emploie qu'une solution assez concentrée d'acide chlorhydrique pour attaquer le bismuth, le cuivre qui est réduit se trouve équivalent au bismuth dissous. J'ai opéré encore avec un couple étain et platine, et pour liquide la solution de sulfate de potasse. En chauffant l'appareil, on a du cuivre réduit sur le platine, et l'on trouve exactement que l'étain qui a disparu est équivalent au cuivre réduit. Avec ce même couple, j'ai agi avec un courant de chlore sur l'étain, et avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique je fais que le chlorure d'étain soit dissous. Alors on trouve que le cuivre réduit n'est plus équivalent à l'étain dissous. J'ai obtenu dans une expérience 20 milligrammes de cuivre pour 100 d'étain dissous; dans une autre expérience, 22 de cuivre pour 100 d'étain; dans une troisième, 30 de cuivre pour 100 d'étain : il y a donc à peine un cinquième de cuivre qui devrait être réduit sur le platine. Lorsque l'étain, au lieu d'être attaqué par le chlore, l'est par l'acide chlorhydrique ou par une solution concentrée d'acide sulfurique, le cuivre réduit est équivalent à l'étain dissous.

Je décrirai enfin les résultats obtenus, en employant pour métal électro-positif le mercure. Voici comment j'opère : Je prends un tube de verre dans l'intérieur duquel j'introduis le fil de platine, et je soude à la lame ce fil avec le tube, à l'un de ses bouts. Je verse un peu de mercure dans la capsule intérieure de mon appareil; je remplis de mercure le tube de verre, et je le renverse ensuite sur le mercure de la capsule intérieure, comme on le ferait pour un baromètre. Je verse la solution de sulfate de potasse sur le mercure, et je fais plonger l'extrémité du fil de platine dans la solution de sulfate de cuivre contenue dans la capsule extérieure. Le cuivre n'est pas réduit sur le platine, pourvu que le mercure soit pur. J'ai ajouté un peu d'acide sulfurique à la solution de sulfate de potasse. J'ai chauffé l'appareil, et le résultat a été le même; je touche pour un instant le mercure avec une lame de zinc, et, à l'instant même, le cuivre apparaît sur le platine.

Dans une autre expérience, préparée de la même manière, j'ai ajouté à la solution de sulfate de potasse un peu d'acide chlorhydrique et quelques cristaux de sel ammoniac. Le cuivre est réduit sur la lame de platine. Enfin, je prépare l'expérience en employant pour liquide, au contact du mercure, la solution de sulfate de potasse légèrement acidulée avec l'acide sulfurique. Je jette dans cette solution de l'iode et quelques cristaux d'iodure de potassium. Je chauffe l'appareil, et je vois l'iodure de mercure se former. J'ai encore varié cette expérience, en ajoutant simplement une solution d'iode dans l'alcool, au liquide de la capsule intérieure, et en chauffant l'appareil. Pour s'assurer de la formation de l'iodure de mercure, il n'y a qu'à prendre un peu de liquide de la capsule intérieure et à y plonger les extrémités d'un couple zinc et or; on voit aussitôt apparaître le mercure sur l'or. Dans toutes ces expériences, l'iodure de mercure s'est formé sans voir apparaître le cuivre sur le platine. J'ai réussi, dans une expérience, à peser assez exactement

la quantité de mercure qui s'était combinée à l'iode. J'ai trouvé un poids de 2 grammes de mercure dissous sans réduction de cuivre sur le platine du couple élémentaire. Il faut conclure nécessairement, par les expériences que j'ai rapportées, que l'action chimique qui a lieu dans la combinaison des métaux avec les corps simples métalloïdes, opérée dans le sein d'un milieu liquide conducteur, ne produit pas un développement d'électricité suffisante à se montrer au galvanomètre ou à produire la décomposition électro-chimique de sulfate de cuivre dissous dans l'eau.

C'est donc dans l'action chimique qui a lieu entre un métal et un des éléments d'une combinaison qui se trouve à l'état liquide, et qui est décomposée par cette action, que l'on a les conditions les plus favorables pour la production du courant électrique. Nous admettons généralement que le passage du courant électrique se fait par une série de décompositions et de recompositions des deux éléments dont est formée la combinaison traversée par le courant; dans le cas d'un couple voltaïque plongé dans l'eau acidulée, les éléments de l'eau sont séparés par le courant électrique et marchent en sens contraire, et cette séparation est la conséquence de l'affinité chimique du métal positif du couple avec l'élément négatif de l'eau. Tous les physiciens savent, et M. de la Rive vient de le rappeler, que tandis qu'un couple voltaïque, plongé dans l'eau acidulée, donne immédiatement l'hydrogène sur l'élément négatif, ce phénomène cesse si les deux métaux du couple sont plongés dans l'eau acidulée, chacun séparément dans une capsule, et mis en communication par une lame de platine. Si, au lieu de la lame on établit cette communication par un arc du même liquide, à l'instant le courant passe, et l'hydrogène développé apparaît sur l'élément négatif. Ce fait ne peut certainement s'expliquer avec les idées que nous avions de la conductibilité avant les travaux de Faraday. Il y a dans ce fait une masse liquide qui doit être traversée par

le courant, et dans laquelle, par conséquent, les éléments de l'eau doivent être séparés, et sans qu'aucune action chimique aide cette séparation.

En partant de ces idées, je me suis demandé si l'on n'obtiendrait pas par un couple voltaïque le développement du courant électrique, en agissant avec le métal négatif du couple sur l'élément positif de la combinaison liquide, au lieu d'opérer comme on fait ordinairement avec l'action chimique du métal positif sur l'élément négatif de la combinaison liquide.

MM. Becquerel et de la Rive avaient déjà observé qu'en plongeant dans de l'eau acidulée les deux éléments d'un couple platine et peroxyde de manganèse, on avait un courant qui allait, dans le liquide, du platine au peroxyde. J'ai commencé par varier ces expériences en employant des liquides différents, et le chlorure d'argent au lieu du peroxyde de manganèse. De même, j'ai remplacé le chlorure par l'oxyde pur de plomb. Dans toutes ces expériences, j'ai toujours trouvé au galvanomètre un courant dirigé du platine à l'autre corps dans le liquide. C'est surtout avec une solution d'acide chlorhydrique que le courant est plus fort.

En raisonnant, dans la théorie chimique de la pile, nous trouvons l'origine des courants ainsi développés dans l'action de l'hydrogène, de l'eau, ou de l'acide chlorhydrique sur l'oxygène ou le chlore, de l'oxyde de plomb ou du chlorure d'argent. Ce qui est bien curieux à observer, en admettant ces idées, c'est que l'eau ou l'acide chlorhydrique sont décomposés pour reproduire ces mêmes corps, et certainement il faut admettre, pour s'expliquer la continuité de ces actions, que le courant électrique y intervient. J'ai tenté si l'on pouvait, de cette manière, produire un courant assez fort pour obtenir séparément les produits de la combinaison liquide dont le seul élément électro-positif tend à se séparer, par l'affinité de l'élément négatif du

couple. Cette expérience m'a parfaitement réussi, et en voici la disposition : Je soude un fil d'or à une lame de platine, et je crois inutile de rappeler qu'en plongeant les deux extrémités de ce couple dans l'acide chlorhydrique très-pur, il n'y a pas de courant électrique développé. Je couvre la lame de platine d'une couche de peroxyde de plomb broyé avec quelques gouttes d'eau distillée. Je couvre la lame, ainsi préparée, avec une membrane animale, et je remplis cette espèce de poche du même peroxyde de plomb. Je plonge alors le couple ainsi disposé, dans de l'acide chlorhydrique pur. A l'instant l'or est attaqué par le chlore, et l'on voit le chlorure d'or se dissoudre dans le liquide. Dans ce cas, l'action chimique qui engendre le courant est au pôle négatif; elle est due à l'affinité de l'oxygène du peroxyde de plomb, pour l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; le chlore est mis en liberté et marche, par l'action du courant, vers le pôle positif où il se trouve en présence de l'or avec lequel il se combine.

Le principe de la théorie chimique de la pile, tel qu'il a été posé par le savant physicien de Genève, ne peut pas embrasser les faits dont nous avons parlé. Le courant positif n'est pas dirigé dans le liquide, en partant du métal du couple, lequel est attaqué. Il me semble donc qu'il faut généraliser le principe de l'origine chimique du courant électrique de manière à n'en pas exclure le cas du courant développé dans la réduction des oxydes, chlorures, etc., qui forment un des éléments du couple. Le fait de la décomposition électro-chimique dans lequel nous avons destruction d'une combinaison, et transport, et dégagement des deux éléments de la combinaison aux pôles opposés de la pile, nous a toujours conduit à admettre, dans ces deux éléments, un état électrique opposé. De même que je crois que nous sommes bien loin d'avoir démontré que l'affinité chimique est le produit de la neutralisation des états électriques contraires, rien ne s'oppose à

admettre l'existence de deux états électriques contraires, dans les deux éléments de la combinaison détruite par le courant. Disons donc que le courant électrique est développé lorsque, par l'affinité chimique, un de deux éléments d'une combinaison, ou tous les deux à la fois, sont séparés et se combinent avec les métaux ou conducteurs solides du couple. Le dégagement de l'électricité sera plus fort, en général, lorsque les deux éléments du couple se combinent séparément avec les deux éléments de la combinaison liquide. C'est ce qui arrive dans la pile avec le peroxyde de plomb de M. de la Rive, et dans celle de MM. Grove, Bunsen et Daniell. La direction du courant est, dans tous les cas, déterminée par le sens dans lequel marchent les éléments de la combinaison liquide, et, en parlant le langage adopté, d'un seul fluide, on peut dire que la direction du courant est toujours celle de l'hydrogène ou de l'élément positif de la combinaison liquide. Comment, d'après les idées exposées, peut-on s'expliquer la production du courant dans la combinaison des alcalis avec les acides? Il n'est plus possible de nier ce développement, et ce qu'il importe de savoir, ce serait le rapport entre la quantité de l'électricité, qui est développée par l'équivalent, et la quantité de celle qui se forme, en un mot, si un équivalent de sel formé développe une quantité d'électricité capable de décomposer cette même quantité de ce sel, ou une quantité équivalente de tout autre sel, ou combinaison quelconque.

Je me rappelle d'avoir vu annoncé un travail sur ce sujet, par M. Jacobi. Le savant physicien de Saint-Pétersbourg aurait prouvé, par l'expérience, que la quantité de l'électricité qui se développe dans la combinaison des acides et des alcalis ne serait qu'une fraction très-petite de celle qui serait donnée par la théorie. Nous savons, par les beaux travaux de M. Graham, que l'eau est combinée avec les acides dans des proportions déterminées, et que cette eau se sépare dans la formation d'un sel. Ce serait peut-être à

cette eau, acide d'une part, alcaline de l'autre, qui est rendue libre dans la combinaison des acides et des alcalis, qu'on pourrait recourir pour s'expliquer le dégagement de l'électricité.

SUR L'ÉLECTRICITÉ DÉVELOPPÉE PAR LE FROTTEMENT DE L'EAU ET DE LA VAPEUR CONTRE D'AUTRES CORPS;

PAR M. MICHEL FARADAY.

(Extrait des *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, part. I, 1843.)

Traduit par M. ALLUARD.

Il y a deux ans environ, M. Armstrong et d'autres personnes ont attiré l'attention des physiciens sur le développement d'une très-grande quantité d'électricité produite par la vapeur d'eau s'échappant dans l'air sous forme de jet. Depuis le mois de mai 1842, M. Faraday s'est livré à des recherches sur ce sujet. Voici les résultats de ses expériences, ainsi qu'il les a exposés lui-même dans un Mémoire adressé à la Société royale de Londres.

1. L'appareil dont je me suis servi n'était pas propre à donner beaucoup de vapeurs, et ne permettait pas d'opérer à une haute pression; mais il suffisait au but que je me proposais, qui était de rechercher la cause du développement de l'électricité dans ces circonstances, et non les moyens d'en augmenter la production. La chaudière que j'ai employée contenait environ 45^{lit},43 d'eau, et permettait d'en évaporer 22,71. On y adapta un tuyau de $1^{\text{déc}}$,52 de longueur, qui portait, à son extrémité, un grand robinet et une sphère de métal de la capacité de 635 centimètres cubes: cette sphère, que nous appellerons le *globe à vapeur* (steam globe), était percée d'une autre ouverture à laquelle on fixait des appareils de formes diverses devant servir à l'issue de la vapeur. Ainsi on pouvait y adapter un robinet qu'on faisait servir au passage de la vapeur, ou y visser un tube en bois, ou bien fixer un petit tube de verre ou de métal dans un robinet, et y visser celui-ci: dans tous ces cas, le globe et le tuyau qui y conduit étaient si grands qu'on pouvait les regarder comme faisant partie de la chaudière; et les pièces placées à l'ouverture du globe à vapeur, offrant un obstacle à l'issue de la vapeur, occasionnaient un frottement assez considérable.

2. Une des pièces servant à l'issue de la vapeur se composait d'un tube métallique évasé en entonnoir à son extrémité, et d'un cône qu'une vis faisait avancer plus ou moins dans l'entonnoir, de sorte que la vapeur, en sortant, frottait contre le cône, *fig.* 2, *Pl. I;* on pouvait, d'ailleurs, isoler ce cône, ou le mettre en communication électrique avec l'entonnoir et la chaudière.

3. Une autre pièce consistait en un tube muni d'un robinet et d'un canal alimentaire attaché à son extrémité; ce qui permettait d'introduire tout autre fluide dans le courant de vapeur, de manière qu'il fût entraîné avec lui, *fig.* 3.

4. La pièce représentée *fig.* 4 renferme une petite chambre cylindrique destinée à recevoir différents fluides; quand on ouvrait les robinets, la vapeur, en sortant du globe à vapeur, entrait dans cette chambre, se mêlait plus ou moins avec le fluide qui s'y trouvait, et venait ensuite frotter contre le cône ou toute autre pièce qui avait été adaptée. Cette petite chambre sera toujours désignée par C.

5. Toutes les expériences furent faites avec de la vapeur soumise à une pression qui varia de 8 à 13 pouces de mercure, et ne dépassa jamais 13 pouces ou $\frac{2}{5}$ environ d'une atmosphère.

6. La chaudière fut isolée sur trois blocs de laque; la cheminée communiquait avec un tuyau de métal, qu'on pouvait enlever à volonté. Le coke et le charbon de bois servirent de combustibles; et l'isolement était si parfait, qu'en attachant un électromètre à feuilles d'or à la chaudière, et le chargeant à dessein d'électricité, la divergence des feuilles ne changeait ni lorsqu'on chauffait beaucoup, ni lorsque la vapeur s'échappait en grande quantité.

7. Lorsque la vapeur, en s'échappant, dégage de l'électricité, il y a deux manières d'expérimenter : on peut observer soit l'état électrique de la chaudière isolée, soit celui de la vapeur, ces états étant toujours de signes contraires. J'attachai à la chaudière deux électromètres, l'un à feuilles d'or et l'autre à décharge : le premier était sensible à la faible charge d'une étincelle, et le second, par le nombre d'étincelles produites en un temps donné, offrait une mesure de l'électricité développée. L'état de la vapeur peut s'observer soit en la faisant passer au travers d'un tube isolé dans lequel sont placés plusieurs diaphragmes de toile métallique qui servent à la décharger, ou en projetant une bouffée de vapeur près d'un électromètre sur lequel elle agit par induction; ou bien encore en plaçant sur son trajet des fils ou des plaques d'une substance conductrice. Il vaut mieux, ainsi que M. Armstrong l'a remarqué, examiner l'état de la chaudière ou de la substance contre lequel le jet se précipite, qu'aller recueillir l'électricité dans la vapeur elle-même : dans ce Mémoire, je ne parlerai que du premier moyen, à moins que je ne prévienne du contraire.

8. Quant au dégagement de l'électricité, j'ai d'abord établi

qu'il n'est dû ni à l'évaporation ni à la condensation, et qu'il n'est influencé ni par l'une ni par l'autre. Lorsque la vapeur se trouva sous la plus forte pression, on enleva subitement la soupape, et il ne se produisit pas du tout d'électricité, bien qu'alors l'évaporation fût grande. Ensuite, on chargea la chaudière d'électricité avant d'ouvrir la soupape, et l'ouverture de la soupape et l'évaporation qu'elle occasionna ne firent pas varier la charge donnée. Lorsque j'eus trouvé le moyen de construire des appareils destinés à l'issue de la vapeur, et capables de lui donner l'électricité, soit positive, soit négative, ou de la laisser à l'état neutre (n^{os} **27, 35, 42**), je m'en servis pour rendre la chaudière positive ou négative, ou neutre à volonté avec la même vapeur, tandis que l'évaporation continuait à être la même pendant tout le temps. Ainsi le développement de l'électricité est évidemment indépendant de l'évaporation ou du changement d'état.

9. L'issue *de la vapeur seule* ne suffit pas pour développer de l'électricité. L'appareil à cône, *fig.* 2, est très-commode pour démontrer cette proposition : il en est de même d'un tube en buis, *fig.* 5, plongé dans l'eau et vissé sur le globe à vapeur. Lorsqu'on se sert de ces pièces, et que le globe à vapeur, *fig.* 1re, est vide d'eau et peut recueillir celle qui se condense de la vapeur, après les premiers instants quand l'appareil s'est échauffé, la vapeur en s'échappant ne produit pas d'électricité; mais, dès que le globe à vapeur s'est rempli de manière que le reste de l'eau qui se condense soit entraîné par la vapeur, une grande quantité d'électricité se dégage. Si alors l'on retire de l'eau du globe, l'électricité n'apparaît plus; mais, le remplit-on jusqu'à une hauteur convenable, aussitôt elle revient avec force. Ainsi, lorsqu'on se sert de l'appareil, *fig.* 4, tant qu'il n'y a pas d'eau dans le conduit où passe la vapeur, il n'y a pas d'électricité produite ; mais, quand on laisse pénétrer de l'eau par le tube alimentaire, de l'électricité se développe aussitôt.

10. L'électricité est entièrement due au frottement des particules d'eau que la vapeur entraîne, contre les parois solides du conduit, ou contre les obstacles qui, comme le cône, lui sont opposés à dessein, et elle ne diffère en rien de celle qu'on développe ordinairement par le frottement. Ainsi qu'on le démontrera plus tard (n^{os} **55, 57**), une petite quantité d'eau peut produire une proportion très-notable d'électricité lorsqu'on la soumet convenablement au frottement contre des obstacles.

11. Des nombreuses circonstances qui ont de l'influence sur la production de l'électricité, il en est une ou deux que je dois mentionner ici. L'augmentation de pression (ainsi que le démontrent les expériences de M. Armstrong) accroît considérablement cette production, simplement parce qu'elle occasionne un frottement plus puissant entre les substances. L'augmentation de pression

change quelquefois le pouvoir positif d'un conduit en pouvoir négatif; mais il ne faut pas rapporter ce changement à l'augmentation de pression, ainsi qu'on l'établira bientôt (n° 33) : dans aucun cas, le pouvoir électrique du passage de la vapeur ne varie parce que la pression devient plus grande. L'augmentation de pression a, sans aucun doute, une influence sur d'autres phénomènes, qui seront décrits plus tard (n°s 15, 30) : ainsi elle peut reproduire ou exalter un effet qui s'affaiblit ou se détruit, comme lorsqu'on mêle certaines substances à l'eau introduite dans le globe à vapeur, ou au courant d'eau et de vapeur qui s'échappe.

12. La forme du passage de la vapeur a une grande influence en favorisant plus ou moins le contact et la séparation subséquente des particules d'eau et de la substance solide contre laquelle elles se frottent.

13. Lorsqu'un mélange d'eau et de vapeur passe au travers d'un tube ou d'un robinet, il produit un son tantôt soutenu et perçant, tantôt aigre et inégal : avec l'appareil à cône, ou certaines longueurs de tube, on peut produire alternativement l'un et l'autre. Quand un son soutenu se fait entendre, peu ou point d'électricité se dégage; avec un son non soutenu, il s'en dégage une grande quantité. Le son inégal accompagne ces vibrations irrégulières qui se forment lorsque l'eau se précipite avec le plus de violence contre les parois du conduit terminal, et qu'il y a le plus de frottement. Je transformai l'extrémité de ce conduit en un sifflet à vapeur, mais ce sifflet ne réussit pas bien.

14. Quand il n'y a pas d'eau dans le globe à vapeur, le *premier effet* qui se produit dès qu'on ouvre le robinet est très-curieux : il y a dégagement d'une grande quantité d'électricité, qui cesse bientôt. Cela est dû à l'eau qui se condense dans les conduits froids, et qui éprouve du frottement contre leurs parois. Ainsi, si l'on se sert d'un robinet pour donner issue à la vapeur, tant qu'il est froid, il se dégage de l'électricité; mais, dès qu'il est chaud, l'électricité cesse de se développer. Si donc, pendant que la vapeur sort, on refroidit le robinet par un filet d'eau, il reprend son pouvoir électrique. Si une autre fois, on le chauffe avec une lampe à alcool avant de laisser sortir la vapeur, le *premier effet* ne se produit plus. D'après cela, j'ai construit une pièce destinée à l'issue de la vapeur, et qui consiste en un tube dont une partie est entourée d'un réservoir dans lequel on met de l'eau ou de l'esprit-de-vin.

15. Ainsi nous pensons que des particules d'eau frottées contre d'autres corps par un courant dégagent de l'électricité ; mais il est nécessaire d'employer de l'eau *pure*. Lorsqu'on se sert de l'appareil, *fig.* 4, qui permet d'introduire de l'eau dans le passage de la vapeur, on n'obtient pas d'électricité, ainsi qu'il a déjà été dit, avec de la vapeur seule. Laisse-t-on arriver de l'eau distillée, une

grande quantité d'électricité se dégage; met-on dans l'eau un petit cristal de sulfate de soude ou de sel ordinaire, le dégagement cesse tout à fait; reprend-on de l'eau distillée, l'électricité reparaît: avec l'eau dont on se sert communément à Londres, il fut impossible d'en développer.

16. En employant le globe à vapeur et un tube en buis qui produit bien de l'électricité lorsqu'on laisse passer avec la vapeur l'eau qui distille de la chaudière, si l'on met un petit cristal de sulfate de soude, de sel marine ou de nitre, ou la plus petite goutte d'acide sulfurique, dans le globe de vapeur avec l'eau, l'appareil ne développe pas du tout d'électricité. En retirant cette eau, et la remplaçant par de l'eau distillée, on obtient beaucoup d'électricité: l'addition d'une très-petite quantité des substances indiquées la fait cesser, mais elle reparaît dès qu'on introduit de l'eau pure.

17. Avec de l'eau ordinaire dans le globe à vapeur, l'on n'obtient rien. Un peu de potasse ajoutée à l'eau distillée lui enlève sa propriété; c'est aussi l'effet que produit l'addition de toute matière saline ou de toute autre substance qui donne à l'eau de la conductibilité.

18. Ce phénomène provient évidemment de ce que l'eau devient assez bon conducteur pour que, lors de son frottement contre les métaux ou tout autre corps, l'électricité développée se recompose aussitôt, comme dans le cas où l'on essayerait de frotter de la résine ou du soufre avec de la laine humide. Ceci montre clairement que le dégagement d'électricité est dû à l'eau, et non au passage de la vapeur.

19. Comme l'ammoniaque n'augmente que très-peu la conductibilité de l'eau, j'ai pensé qu'elle ne lui enlèverait pas complétement sa propriété. Alors j'en ai mêlé un peu à l'eau pure du globe, et il y eut encore dégagement d'électricité, bien que le courant de vapeur et d'eau fût capable de rougir du papier curcuma humide. Mais en ajoutant une très-petite quantité d'acide sulfurique dilué, on forma du sulfate d'ammoniaque, et tout effet électrique disparut.

20. Quand, dans plusieurs des expériences que nous venons de rapporter, le globe à vapeur contenait de l'eau incapable de développer de l'électricité, il était curieux d'observer comme l'électricité se dégageait aussitôt qu'on ouvrait le robinet placé sur le conduit qui se trouvait avant le globe à vapeur, robinet qui servait à empêcher l'eau condensée dans ce conduit d'entrer dans le globe à vapeur; cependant, quelques pouces plus loin, la vapeur n'était plus électrique, et ce changement provenait seulement de ce que l'eau sur laquelle elle passait et qu'elle prenait avec elle était différente.

21. Quand on fit usage d'un tube en bois ou en métal pour produire l'électricité, en appliquant des dissolutions salines à l'extrémité et à l'extérieur du tube, on n'exerça aucune influence sur le

dégagement. Mais, quand on se servit d'un cône de bois, et que le cône fut humecté avec diverses solutions, il n'y eut pas d'électricité dès que la vapeur s'échappa, et elle n'apparut qu'après que la solution eut été enlevée par le jet de vapeur; alors elle arriva bientôt à son plus grand développement.

22. Après avoir constaté qu'il est nécessaire d'employer de l'eau et de l'employer pure, j'ai examiné quelle est l'influence de la substance contre laquelle viennent frotter l'eau et le jet de vapeur. Dans ce but, je fis usage de cônes de diverses substances qu'on pouvait isoler à volonté : ces substances sont le cuivre, le buis, le hêtre, l'ivoire, la toile, le cariset, la soie blanche, le soufre, le caoutchouc, la soie huilée, le cuir verni, du caoutchouc fondu et de la résine; elles devenaient toutes négatives et laissaient le jet de vapeur et l'eau chargés d'électricité positive. On répandait le caoutchouc fondu sur la surface d'un cône de buis ou de toile, et l'on obtenait un cône de résine en plongeant dans une forte dissolution alcoolique de résine un cône de toile, et le laissant ensuite sécher. Un cône de bois trempé dans de l'essence de térébenthine, un autre cône plongé dans de l'huile d'olive, et un cône de laiton couvert d'une dissolution alcoolique de résine et séché, ne produisirent d'abord aucun effet, puis peu à peu devinrent négatifs, et on trouva alors que l'essence de térébenthine, l'huile d'olive et la résine avaient été enlevés par le courant de vapeur et d'eau. Un cône de cariset qu'on avait trempé dans une dissolution alcoolique de résine et qu'on avait séché successivement deux ou trois fois, présenta des effets peu réguliers; il devint tantôt positif, tantôt négatif, d'une manière difficile à expliquer d'abord, mais que l'on comprendra facilement plus tard (nº 38).

23. On tint quelques instants, dans le jet de vapeur, l'extrémité d'une tige de laque (*shell-lac*), et on l'approcha aussitôt d'un électromètre à feuilles d'or; elle se trouva chargée d'électricité négative, comme si elle eût été frottée avec un morceau de flanelle. Une plaque de soufre, examinée de la même manière, produisit le même effet.

24. Une autre façon d'examiner la substance frottée consiste à la prendre sous forme de fils ou en fragments, de la tenir dans le jet de vapeur avec un isolateur, et de la mettre en même temps en communication avec un électromètre à feuilles d'or. C'est de cette manière qu'on a expérimenté sur les substances suivantes :

Platine.	Crin de cheval.	Charbon de bois.
Cuivre.	Poil d'ours.	Asbeste.
Fer.	Flint-glass.	Cyanite.
Zinc.	Verre vert.	Stœmatite.
Sulfure de cuivre.	Plume.	Cristal de roche.
Toile.	Ivoire.	Orpiment.
Coton.	Laque (*shell-lac*) sur soie.	Sulfate de baryte.
Soie.	Soufre sur soie.	Sulfate de chaux.
Laine.	Soufre en fragments.	Carbonate de chaux.
Bois.	Plombagine.	Spath-fluor.

Toutes ces substances devinrent négatives, mais non pas au même degré. Cette différence ne dépendait pas seulement de leur tendance *spécifique* à devenir négatives, mais aussi du pouvoir conducteur du corps lui-même, puisque c'est par ce pouvoir que sa charge se transmettait à l'électromètre ; elle dépendait encore de sa forme et de son pouvoir hygrométrique (qui est très-différent, par exemple, pour la laque ou la plume, et pour le verre ou la toile), pouvoir qui change la conductibilité. Cependant, j'ai remarqué que les crins d'ours, la plume et l'ivoire développent peu d'électricité, relativement aux autres corps.

25. Je ferai ici quelques remarques sur l'introduction des corps dans le jet de vapeur. Afin de prévenir la condensation sur la substance, je fis rougir un fil de platine au moyen d'une batterie voltaïque isolée et l'introduisis dans le jet : sa température fut aussitôt abaissée par le courant de vapeur et d'eau à 100 degrés, mais jamais au-dessous de ce point. Il n'y eut aucune différence entre les effets produits au premier instant de l'introduction ou à tout autre instant. Il fut toujours électrisé aussitôt et négativement.

26. Les fils que j'ai employés furent tendus transversalement sur une fourche métallique, et on tint dans le jet de vapeur leur partie moyenne. Lorsqu'un fil était placé bien exactement dans le milieu du jet et qu'on regardait dans sa direction, on le voyait immobile ; mais dès qu'on l'éloignait à droite ou à gauche de l'axe du courant, il entrait en vibration ou plutôt éprouvait un mouvement de rotation et décrivait un cercle auquel l'axe du jet se trouvait tangent. Ce qui fut curieux à observer, c'est que, quand le fil était en rotation, se mouvant, pour ainsi dire, avec le courant, il ne se développait que peu ou point d'électricité, et qu'il s'en produisait une grande quantité dès qu'il se trouvait tout à fait immobile ou à peu près, preuve évidente de l'effet du frottement.

27. Les différences de qualité qu'offrent les substances ci-dessus mentionnées (n° **24**) permettent de varier la disposition du jet, ce qui est très-important. Ainsi, emploie-t-on pour l'issue de la vapeur un tube de métal, de verre ou de bois, la chaudière devient négative et la vapeur fortement positive ; mais prend-on un

tube de plume ou mieux encore d'ivoire, la chaudière se charge à peine d'électricité, et le courant de vapeur reste aussi à l'état neutre. Ce résultat non-seulement sert à prouver que l'électricité n'est pas due à l'évaporation, mais il est très-utile pour faciliter les recherches. C'est avec un jet neutre de vapeur et d'eau, qu'on a expérimenté sur les corps dont la liste a été donnée.

28. Ainsi l'on peut placer des substances soit dans un jet neutre qui s'échappe d'un tube d'ivoire, soit dans un jet positif qui s'échappe d'un tube de bois ou de métal : les effets qui se présentent dans ce dernier cas conduiraient à la plus grande confusion s'ils n'étaient pas bien compris. On tint dans un jet, sortant d'un tube de verre ou de métal, un fil isolé à un demi-pouce environ de l'ouverture du tube, et il ne s'électrisa pas : en l'éloignant un peu suivant une certaine direction, il devint positif; en le rapprochant un peu suivant la direction opposée, il devint négatif. La raison en est bien simple : quand on le place près du tube, là où le courant est très-fort, il se charge d'électricité négative et rend la vapeur et l'eau plus positives qu'auparavant; mais si on l'éloigne dans une partie moins agitée du courant, il sert seulement à décharger le courant préalablement électrisé dans le tube de sortie, et se trouve dans le même état que lui. On peut, de cette manière, rendre positives ou négatives toutes les substances mentionnées ci-dessus, telles que le platine, le cuivre, la soie, etc., à l'exception de la plume, de l'ivoire et des poils d'ours; il suffit de les placer dans des endroits différents du courant. L'effet que nous venons de décrire se produit très-bien d'une manière remarquable avec une toile métallique tenue au milieu du jet de vapeur; il suffit de la déplacer de $\frac{1}{8}$ de pouce de l'endroit où elle est neutre pour changer son état électrique.

29. Si, au lieu d'un jet électrisé de vapeur et d'eau (n° **28**), on emploie un jet sortant d'un tube d'ivoire (n° **27**), et à l'état neutre, alors les fils ne peuvent plus prendre successivement les deux états électriques. Ils peuvent devenir négatifs (n° **24**), mais à aucune distance ils ne déchargent le courant et ne prennent l'état positif.

30. Nous avons déjà vu que la présence d'une très-petite quantité d'une matière qui donne de la conductibilité à l'eau, la rend incapable de produire de l'électricité, même en opérant sous les plus fortes pressions que je pouvais avoir avec mon appareil (n° **11**); j'ai recherché s'il en était de même pour tous les corps frottés par la vapeur, ou si quelques différences se manifesteraient. J'ai donc soumis tous ces corps à de nouvelles expériences, ajoutant une fois 2 grains environ de sulfate de soude à 4 onces d'eau que le globe retenait comme quantité constante lorsque l'action était régulière, et une autre fois ajoutant à peine un quart de cette quantité d'acide sulfurique (n° **16**). Dans l'un et l'autre cas, toutes les substances (n° **24**) restèrent neutres et sans produire aucun

effet. Il est probable qu'une grande augmentation dans la pression aurait dégagé un peu d'électricité (nº 11).

31. J'ai employé des tubes et des cônes de zinc en mettant de l'acide sulfurique dilué dans le globe, et variant la dissolution depuis la plus grande faiblesse jusqu'à une forte concentration, et je n'ai pas pu obtenir la moindre trace d'électricité. Ainsi l'action chimique paraît n'avoir aucune influence sur le développement de l'électricité par un courant de vapeur.

32. Après avoir fait connaître le résultat du frottement de la vapeur et de l'eau contre tant de corps, je dois attirer l'attention sur la propriété remarquable qu'offre l'eau d'être positive par rapport à eux tous. Elle trouvera très-probablement sa place parmi d'autres substances, même le poil de chat et l'oxalate de chaux (nº 56). Nous verrons ensuite qu'il est possible non-seulement d'empêcher le jet de vapeur et d'eau de devenir positif, comme on y réussit avec un tube d'ivoire (nº 27), mais encore lorsqu'elle se frottera contre des substances telles que le bois, les métaux, le verre, etc. Nous rechercherons aussi si, avec un jet obtenu dans ces circonstances parmi les corps ci-dessus cités (nº 24), il n'en existe pas quelques-uns capables de rendre la vapeur positive, et d'autres capables de la rendre négative.

33. Un nouveau point à examiner était de rechercher quel effet produiraient d'autres corps que l'eau en faisant transporter leurs particules par un courant de vapeur. Dans ce but, on monta l'appareil (nº 3) et on le remplit d'essence de térébenthine, de manière à en introduire à volonté dans le passage de la vapeur. On ferma d'abord le robinet de communication avec l'essence, et le courant de vapeur et d'eau rendit la chaudière négative. Dès qu'on laissa pénétrer l'huile de térébenthine, cet état électrique changea aussitôt, la chaudière devint fortement positive, et le jet de vapeur, etc., aussi fortement négatif. Arrête-t-on l'essence de térébenthine, cet état diminue peu à peu, et en une minute et demie la chaudière redevient négative comme d'abord. L'introduction d'une nouvelle quantité d'huile la ramène aussitôt à l'état positif, et ainsi de suite au gré de l'opérateur.

34. Quand on se sert seulement du globe à vapeur et d'un tube de bois (nº 1), on obtient le même résultat. Avec de l'eau pure dans le globe, la chaudière était négative et la vapeur positive; mais une goutte ou deux gouttes d'essence de térébenthine mêlées à l'eau du globe à vapeur rendaient aussitôt la chaudière positive, et la vapeur négative. En employant la petite chambre C, les effets furent aussi décisifs. On forma une couronne avec de la toile grossière, mais neuve et propre, on l'humecta d'essence et on la plaça dans cette boîte; tant qu'il y resta une trace de térébenthine, la chaudière fut positive, et le jet de vapeur négatif.

35. Ainsi l'on peut donner à volonté l'électricité positive ou

négative, soit à la substance qui est frottée, soit à la vapeur qui occasionne le frottement; et la prompte et parfaite disparition de l'essence de térébenthine, lorsque le courant continue quelque temps, permet de faire cesser bientôt le nouvel état électrique ainsi obtenu, et il reste possible cependant de le renouveler dans un instant.

36. Avec l'huile d'olive on observe en général les mêmes phénomènes; elle rend le courant de vapeur et d'eau négatif, et la substance qu'il frotte positive. Mais la grande fixité de cette huile rend cet état plus permanent, et il suffit d'en introduire une très-petite quantité dans le globe à vapeur (n° 1), ou dans la chambre C (n° 4), ou dans le tube de sortie, pour prendre la chaudière positive pendant longtemps. Il est pourtant nécessaire que cette huile soit placée de telle sorte que le courant de vapeur, après avoir passé sur elle, se frotte contre d'autres matières. Ainsi, en se servant d'un tube de bois (nos 1, 27) pour provoquer de l'électricité, si l'on applique un peu d'huile à l'extrémité par où entre la vapeur, le tube devient positif et le jet négatif; mais si l'on met l'huile à l'autre extrémité du tube, le tube est négatif comme avec de l'eau pure, et le jet est positif.

37. L'eau est essentielle à la production de l'électricité au moyen de l'huile fixe, car lorsque le globe à vapeur ne contient pas d'eau et que pourtant il y a de l'huile soit dans son intérieur ou dans les conduits, il n'y a aucun dégagement. Il y a bien d'abord, il est vrai, apparition d'électricité qui rend la chaudière positive, mais c'est un effet dû à l'eau qui se condense dans le conduit et qui se combine avec l'action de l'huile. Mais au bout de quelque temps, quand tout est chaud, il n'y a plus production d'électricité.

38. J'ai essayé beaucoup d'autres substances avec la chambre C et d'autres formes d'appareils, en employant le tube de bois humide (n° 27) pour électriser le courant de vapeur. Lard de porc, blanc de baleine, cire d'abeilles, huile de castor, résine dissoute dans l'alcool; toutes ces substances avec l'huile d'olive, l'essence de térébenthine et l'huile de laurier rendirent la chaudière positive et le jet de vapeur négatif. Il est douteux qu'il y ait une autre substance qui, plus que l'eau, ait le pouvoir d'exercer un effet contraire. Le sulfure de carbone, la naphtaline, le soufre, le camphre et le caoutchouc fondu parurent quelquefois en opposition marquée avec les corps précédents en rendant la chaudière très-négative; mais en essayant de l'eau pure immédiatement après, elle parut agir avec autant de puissance. Plusieurs des dernières substances avec l'huile à gaz liquide, la naphte et la caoutchoucine donnèrent accidentellement des résultats variables, comme s'ils étaient la conséquence d'effets irréguliers et compliqués. Il est facile de comprendre que, suivant qu'une substance peut adhérer au

corps frotté ou être emportée par le courant, devenant corps frottant au lieu de rester corps frotté, il doit en résulter des effets variables ; ce qui est arrivé, je pense, avec le cône et la résine dont il a été question (nº **22**).

39. J'ai déjà parlé (nºs **15** et suivants) de l'action des sels, des acides, etc., qui, mêlés avec de l'eau, empêchent tout effet électrique de se produire. J'ajouterai seulement que l'éther sulfurique, l'esprit pyroxylique et l'acide borique font de même.

40. L'alcool parut au premier moment rendre la chaudière positive. Un mélange de parties égales d'alcool et d'eau rendit la chaudière négative, mais bien moins qu'avec l'eau pure.

41. Il faut remarquer qu'une substance douée d'un pouvoir contraire à celui de l'eau, mais à un faible degré, ne peut manifester cette propriété qu'en diminuant le pouvoir de l'eau. Cette diminution de pouvoir diffère beaucoup de celle qui provient d'une augmentation de la conductibilité de l'eau comme par l'emploi des matières salines (nº **15**), et cependant l'effet apparent est le même.

42. Il est très-facile d'obtenir un jet de vapeur qui reste constamment négatif. Il suffit de mettre un peu d'huile ou de cire dans le globe à vapeur (nº **1**) ou d'introduire dans la boîte C (nº **4**) un anneau épais fait de toile forte et trempée dans la cire, ou une solution alcoolique de résine. En adaptant, pour l'issue de la vapeur, une pièce convenable, il est facile de neutraliser le pouvoir de l'eau, de sorte que le jet ne soit pas électrique et n'électrise pas le corps contre lequel il frotte.

43. Nous voici donc maintenant en possession de trois moyens de rendre neutre le jet de vapeur et d'eau, savoir, l'emploi d'un tube d'ivoire ou de plume (nº **27**), la présence de certaines substances dans l'eau (nºs **15** et suivants), et la neutralisation de son pouvoir naturel par la force contraire de l'huile, de la résine, etc.

44. Dans des expériences du genre de celles que nous venons de décrire, il ne faudrait pas employer un tube d'ivoire en mettant des acides ou des alcalis dans le globe à vapeur, car ces corps, en agissant chimiquement sur le tube, changeraient son état et rendraient le développement d'électricité très-variable. D'autres circonstances pourraient avoir aussi une influence très-grande, mais accidentelle (nº 69).

45. Une très-petite quantité d'huile dans les conduits où se fait le frottement produit un grand effet ; ce qui fut d'abord une source d'anomalies, car elle causait souvent des résultats inattendus : ainsi il en peut rester caché pendant toute une semaine dans le filet d'une vis, et en résulter des perturbations dans les effets qu'on doit attendre de la disposition de l'appareil. Le meilleur moyen d'éviter cette cause d'erreurs dans les expériences délicates consiste à laver avec une faible solution alcaline, et à éviter tous les liquides huileux dans le lavage. J'ai trouvé, par hasard, qu'un

conduit qui persistait à rester négatif avec un peu de caoutchouc fondu, ou positif avec de l'huile, de la résine, etc., pouvait se nettoyer parfaitement en y laissant passer de l'essence de térébenthine : il devenait positif pendant quelque temps; mais lorsque le courant de vapeur était arrivé à faire cesser cet état (nº **35**), le conduit devenait très-propre et dans sa condition normale.

46. J'ai essayé l'effet de l'huile, etc., lorsqu'on ajoute un acide ou un alcali à l'eau du globe à vapeur (nºs **15** et suivants), et j'ai trouvé que quand l'eau est dans cet état où elle ne produit rien, l'essence de térébenthine, l'huile ou la résine placées dans la boîte C, conservent encore le pouvoir, dans ces circonstances, de rendre la chaudière positive, mais ce pouvoir reste affaibli : en rendant le courant plus fort, on aurait sans doute augmenté ce pouvoir, ainsi que dans tous les autres cas. Quand l'alcali était dans le globe à vapeur, l'huile et la résine perdaient beaucoup de leur pouvoir, et l'essence de térébenthine très-peu. Ce fait sera plus tard important (nº **51**).

47. Nous avons vu qu'en introduisant dans le jet de vapeur des corps tels que l'huile, on changeait son pouvoir; mais c'était seulement à l'expérience à apprendre si ce changement était considérable pour faire varier l'électricité d'un petit ou d'un grand nombre de corps contre lesquels frotte le courant de vapeur. Avec de l'huile d'olive dans la boîte C, *tous* les cônes ci-dessus énumérés (nº **22**) devinrent positifs quand ils furent isolés. Avec de l'acide acétique dans le globe à vapeur, tous furent neutres (nº **16**). Avec de la résine dans la boîte C (nº **38**), toutes les substances indiquées sur la première liste (nº **24**) furent positives, sans qu'il y eût une seule exception.

48. La propriété remarquable que possède l'huile, l'essence de térébenthine, la résine, etc., quand ils sont en petite quantité, de changer le pouvoir excitateur de l'eau, lorsque plusieurs d'entre eux ne produisent pas d'effet sans elle, nous fera pardonner quelques observations théoriques sur leur mode d'action. D'abord il paraît que la vapeur seule ne saurait produire de l'électricité par le frottement, mais que les petits globules d'eau qu'elle emporte avec elle étant tournés, frottés et divisés par le corps qui éprouve le frottement, l'électrisent et s'électrisent, comme lorsqu'on passe la main sur une tige de laque (*shell lac*). Quand il y a de l'huile ou de l'essence de térébenthine, ces globules se changent virtuellement en globules de ces corps, et ce n'est plus l'eau, mais les nouveaux fluides qui sont le corps flottant.

49. Voici les raisons qui appuient ces opinions. Si un éclat de bois, plongé dans l'huile d'olive ou l'essence de térébenthine, touche la surface de l'eau, une pellicule de l'huile s'étale aussitôt et se répand sur toute la surface de l'eau. Il est donc probable que chaque globule d'eau, en passant à travers la boîte C, lorsqu'elle

contient de l'huile d'olive ou de l'essence de térébenthine, s'en revêt d'une pellicule. Autre fait : si l'on nettoie bien l'un des plateaux d'une balance de bois ou de métal, qu'on le mouille avec de l'eau, qu'on le place ensuite sur une surface d'eau très-propre contenue dans un vase, puis qu'on charge l'autre plateau presque jusqu'au point de détacher le premier de l'eau, on obtient une mesure grossière de la force de cohésion de l'eau. Touche-t-on la surface propre de l'eau du vase avec un éclat de bois huileux, non-seulement l'huile se répand sur toute la surface, mais elle opère la séparation de l'eau et du plateau, et si l'on cherche à replacer le plateau, l'eau du vase ne peut plus y adhérer assez pour le retenir. Il est évident par là que l'huile aide l'eau à se séparer en parties, au moyen d'une force mécanique qui ne suffirait pas dans d'autres cas, et les recouvre d'une pellicule de sa propre substance.

50. Tout ceci doit se faire en grand dans le passage de la vapeur; les particules d'eau doivent se couvrir chacune d'une pellicule d'huile. La ténuité de cette pellicule n'est pas une objection, car sans doute c'est la surface, là même où l'on suppose cette pellicule, qui agit pour produire de l'électricité, et un tel globule, bien qu'étant presque entièrement d'eau, peut bien agir comme un globule d'huile, et par son frottement rendre le bois, etc., positif, et devenir lui-même négatif.

51. Il suit de là que de l'eau qu'on a privée de tout pouvoir excitateur au moyen d'une matière saline ou acide, devrait toujours être capable de produire l'effet de la pellicule d'huile qui la recouvre. Aussi est-il très-curieux que de l'eau alcaline, qui n'a aucun pouvoir excitateur par elle-même, change beaucoup le pouvoir de l'huile d'olive ou de la résine, et altère à peine celui de l'essence de térébenthine, car l'huile d'olive ou la résine ne pourrait pas couvrir longtemps cette eau d'une pellicule sans qu'elle fût dissoute, tandis que la pellicule d'essence de térébenthine pourrait se former.

52. Un résultat qui s'accorde aussi avec notre hypothèse, c'est que la résine produit un grand effet, tandis que le soufre ne produit rien. En effet, la résine fond dans l'eau bouillante et produit sur la balance (n° 49) le même effet que l'huile, mais plus lentement; quant au soufre, il n'a pas ce pouvoir, parce que son point de fusion est trop élevé.

53. Il est très-probable que lorsque le bois, le verre ou même les métaux sont frottés par ces courants huileux, il faut admettre que l'huile frotte non-seulement contre le bois, etc., mais aussi contre l'eau, l'eau n'étant pas couverte du côté du corps qui a été frotté. Dans ces circonstances, l'eau a bien plus que l'huile d'attraction pour le bois qui a été frotté, car dans le courant de vapeur, la toile, le bois, etc., qui ont été plongés dans l'huile pendant longtemps, n'en conservent plus et se trouvent saturés d'eau. Alors

l'effet serait encore d'augmenter l'état positif de la substance frottée et l'état négatif du jet de vapeur.

54. Après avoir ainsi expérimenté sur la vapeur, et avoir été conduit à considérer la vapeur comme n'exerçant aucun effet par elle-même, mais comme étant seulement un agent mécanique qui entraîne les particules par lesquelles le frottement est exercé, j'ai entrepris des expériences sur l'air comprimé. Dans ce but, je me suis servi d'un fort vase en cuivre de la capacité de 46 pouces cubes (912 centimètres cubes), muni de deux robinets, l'un servant à l'entrée de l'air, et l'autre à sa sortie. Ce vase fut lavé avec le plus grand soin à la potasse caustique; on prit les plus grandes précautions pour éviter l'huile, la cire ou la résine par des ouvertures; on y fit entrer de l'air au moyen d'une pompe à compression, et dans quelques cas lorsqu'on eut besoin d'air sec, on y introduisit 4 ou 5 onces (113 à 141 grammes) de potasse fondue, et on laissa l'air condensé en contact avec elle pendant dix ou quinze minutes. L'air sortait par bouffées de 150 pouces (2975 centimètres cubes). Il fut très-difficile de priver l'air de l'odeur d'huile qu'il prenait en traversant la pompe foulante.

55. Je parlerai d'abord de l'air ordinaire qui n'a pas été desséché. Quand on laissait échapper subitement cet air contre le cône de cuivre ou de bois (nº 2), il rendait le cône négatif, exactement comme l'avait fait le courant de vapeur et d'eau (nº 22). J'attribuai ceci aux particules d'eau tout à coup condensées provenant de l'air qui se dilatait et se refroidissait en frottant contre le métal ou le bois : ces particules se voyaient dans le brouillard qui apparaissait et se montrait en mouillant la surface du bois et du métal. Cette production d'électricité s'accorde bien avec celle qui est fournie par un courant de vapeur et d'eau ; mais l'opinion qui la rapporte à l'évaporation (nº 8) est contredite par la condensation qui se fait dans le cas actuel.

56. Cependant, lorsqu'on laissa échapper l'air ordinaire contre de la glace, il la rendit *positive;* l'expérience fut répétée plusieurs fois, et en alternant avec l'effet négatif produit sur le bois et le métal. Ce résultat s'accorde avec le caractère éminemment positif qui a déjà été assigné à l'eau (nº 52).

57. J'ai fait ensuite des expériences avec l'air sec (nº 54), et j'ai trouvé que dans tous les cas il était complétement *incapable* de développer de l'électricité avec des cônes de bois, de soufre ou de cuivre : cependant si dans le cours de ces expériences, je laissais s'échapper de l'air aussitôt après l'avoir comprimé, sans lui donner le temps de sécher, alors il rendait négatif le bois ou le cuivre (nº 55). Cela prouve d'une manière satisfaisante que dans le premier cas l'effet était dû à l'eau condensée, et que ni *l'air seul,* ni la *vapeur seule* ne sont capables d'électriser ces corps, le bois, le cuivre, etc.

58. J'ai adapté la boîte C à l'appareil à air, et j'ai fait des expériences en y introduisant diverses substances (nº 33), et employant l'air ordinaire comme véhicule.

59. Avec de l'eau distillée en C, le cône de métal devenait quelquefois négatif, mais le plus souvent aucun effet ne se produisait. Le manque d'un jet d'air continu s'opposait à ce qu'on pût fournir une proportion d'eau convenable au courant de vapeur.

60. Avec de l'eau ordinaire (nº 15), ou une très-faible solution alcaline, ou de l'acide sulfurique très-dilué (nº 16), ou de l'ammoniaque, je ne pus pas obtenir la moindre trace d'électricité.

61. Avec de l'essence de térébenthine seule dans la boîte C, le cône de métal devint positif; mais en y introduisant un mélange d'essence et d'eau distillée, le cône fut très-*positif*, et bien plus qu'auparavant. Quand on dirigea le jet contre de la glace, la glace fut positive.

62. En plaçant de la même manière en C un mélange d'huile d'olive et d'eau ou un mélange d'une solution alcoolique de résine et d'eau, le cône devint positif, exactement comme si ces substances avaient été entraînées par un courant de vapeur.

63. Ici se terminent mes recherches sur la vapeur d'eau s'échappant en jet dans l'air : ensuite je fus conduis à faire quelques expériences sur des poudres sèches entraînées par un courant d'air. *Le soufre,* réduit en poudre par sublimation, rendit négatifs le cône de métal, celui de bois et même celui de soufre; une fois le cône de métal devint positif. *La résine en poudre* rendit en général le métal négatif, et le bois positif; mais elle présenta des irrégularités et donna souvent *deux états différents* dans la même expérience, les feuilles de l'électromètre divergeant d'abord, et puis perdant à la fin toute charge électrique. La gomme donna des résultats équivoques comme la résine. *L'amidon* rendit le bois négatif. *La silice* provenant soit du cristal de roche réduit en poudre très-fine, soit de la précipitation par l'eau de l'acide fluosilicique, produisit des effets très-constants et très-puissants; elle rendit le métal et le bois fortement positifs, et la silice recueillie sur une planche humide et isolée se trouva négative.

64. Ces expériences, faites avec les poudres, donnent lieu à deux ou trois observations. D'abord le très-grand frottement qui se fait entre les particules entraînées par la vapeur ou l'air, devint très-apparent quand on se servit du soufre : il se trouva projeté si fortement sur le cône en bois qui lui était opposé et qui était sec, qu'on ne put pas l'enlever en lavant le cône, mais qu'il fallut le gratter. Ensuite, les deux électricités se produisirent d'une manière très-remarquable. Dans une seule expérience, les feuilles d'or s'écartèrent d'abord beaucoup, mais un instant après elles tombèrent tout à coup, tandis que le jet continuait toujours, et restèrent enfin soit neutres ou un peu positives, ou un peu négatives : ces effets

se présentèrent avec la gomme et la résine. La fixation sur le bois de quelques-unes des particules qui s'échappent au commencement du jet et la condensation de l'humidité occasionnée par la dilatation de l'air, sont des circonstances qui tendent à rendre les résultats variables.

65. Le soufre est presque constant dans ses effets, et la silice très-constante; cependant leurs états électriques sont contraires à ceux qu'on devait leur supposer. Le soufre, pris en masse, devient négatif quand on le frotte contre le bois ou l'un des métaux que j'ai essayés, et les rend *positifs* (nº **66**); pourtant, dans les expériences ci-dessus il devint presque toujours négatif. La silice, sous la forme de cristaux, frottée contre le bois et les métaux, les rend *négatifs;* mais en l'employant comme ci-dessus, elle les rendit fortement positifs. Il doit y avoir quelque cause naturelle à ces changements qui, jusqu'à présent, ne doivent être considérés que comme des résultats imparfaits, car je n'ai pas eu le temps de faire des recherches sur ce sujet.

66. Pour bien comprendre les effets produits par la vapeur et l'eau frottant d'autres corps, j'ai frotté ces corps (nº **24**) entre eux, pour les classer. C'est ainsi que la table suivante a été dressée :

1. Peau de chat ou d'ours.	8. Toile.	
2. Flanelle.	9. Soie blanche.	
3. Ivoire.	10. La main.	
4. Plume.	11. Bois.	
5. Cristal de roche.	12. Caoutchouc.	
6. Flint-glass.	13. Métaux	Fer. Cuivre. Laiton. Étain. Argent. Platine.
7. Coton.	14. Soufre.	

Chacune de ces substances devint négative avec celles qui la précèdent, et positive avec celles qui la suivent. Il y a cependant de nombreuses exceptions à cette règle générale; ainsi une partie d'une peau de chat est très-négative par rapport à une autre partie, et même par rapport au cristal de roche : divers morceaux de flanelle diffèrent aussi beaucoup l'un de l'autre.

67. La manière de frotter apporte aussi dans plusieurs cas une grande différence, bien qu'il ne soit pas facile de dire pourquoi. Une plume, frottée légèrement contre du canevas sec, devient fortement négative, et cependant la même plume, tirée en pressant un peu entre les plis du même canevas, devient très-positive, et ces effets alternent, de sorte que l'on peut faire disparaître l'un de ces états électriques en un instant par le degré de frottement qui produit l'autre. Quand on divise un morceau de flanelle en deux parties égales et qu'on les tire l'une sur l'autre, les deux parties s'électrisent d'une manière très-irrégulière : ou l'une d'elles prend les deux états électriques en divers endroits, ou quelquefois l'une et

l'autre deviennent négatives, et sans doute alors l'air prend l'électricité positive et la dissipe.

68. La propriété que possède l'ivoire est très-remarquable. On ne l'électrise par le frottement avec les métaux qu'avec beaucoup de difficulté, et même moins facilement que la toile, le coton, le bois, etc., qui sont placés plus bas que lui dans la liste (nº **66**), et qui, de plus, sont meilleurs conducteurs, circonstances qui auraient porté à penser qu'il développerait de l'électricité mieux que ces corps quand on les frotte avec des métaux. Cette propriété contribue probablement beaucoup à lui donner le caractère qui le distingue, et qui est de ne pas électriser le courant de vapeur (nº **27**).

69. Avant de terminer ce Mémoire, j'indiquerai qu'ayant fait usage d'un tube d'ivoire très-mince et fixe à robinet dans beaucoup d'expériences avec l'huile, la résine, etc., il devint tel à la fin, que non-seulement il n'électrisait pas le passage du courant de vapeur, mais encore il détruisait tout effet, car le jet de vapeur et d'eau, en le traversant, n'électrisait pas du tout les corps qui lui étaient opposés comme primitivement. Le tube, qui paraissait très-propre, fut lavé à l'alcool pour enlever toute trace de résine, et il conserva cette singulière propriété.

70. Ainsi, je puis dire que l'évaporation n'est pas la cause du dégagement de l'électricité, lorsqu'on laisse s'échapper un courant de vapeur; je pense qu'il faut attribuer ce dégagement au frottement, et qu'il n'a aucun rapport avec l'électricité générale de l'atmosphère, et je crois aussi, autant que j'ai pu l'établir par mes expériences, que des gaz purs, c'est-à-dire des gaz sans mélange de particules solides ou liquides, sont incapables de produire de l'électricité en frottant contre des substances solides ou liquides.

Description de l'appareil dont diverses sections sont représentées dans la planche, réduites à un quart de leur grandeur. (Voyez *Pl. I*).

Fig. 1. Le globe à vapeur (**1**), le robinet principal, et un autre robinet destiné à éloigner l'eau qui se condensait dans le conduit. Le courant de vapeur, etc., passait dans la direction des flèches.

Fig. 2. L'appareil à cône (**2**) sous l'une de ses formes. On pouvait l'avancer ou le retirer au moyen d'une vis à tête.

Fig. 3. L'appareil alimentaire (**3**). Il se composait d'un tube de verre ou d'une cornue qu'on adaptait à l'ouverture d'un robinet. D'autres pièces, telles que celles qui sont représentées *fig.* 2, 5, 6, pouvaient se fixer à cet appareil.

Fig. 4. La chambre C, d'un côté réunie par un bouchon à un tube de métal préalablement vissé sur le globe à vapeur, et de l'autre communiquant avec un tube de métal aussi vissé sur elle. D'autres pièces, comme

le cône *fig.* 2, où les tubes de bois ou de verre 5, 6, pouvaient se fixer sur cette chambre.

Fig 5. Le tube de buis (27).

Fig. 6. Un tube de verre ou de métal qui peut se visser sur le globe à vapeur.

DE LA DESCRIPTION D'UNE MACHINE HYDRO-ÉLECTRIQUE CONSTRUITE POUR L'INSTITUTION POLYTECHNIQUE, ET DE QUELQUES EXPÉRIENCES FAITES AVEC CETTE MACHINE. Extrait d'une Lettre à M. *Faraday*, par M. W.-G. ARMSTRONG.

(*Philosophical Magazine*, septembre 1843.)

Les effets énergiques que j'obtins l'automne dernier avec la chaudière électrique que j'avais à ma disposition, m'engagèrent à offrir d'en construire une d'une grande dimension, et avec quelques améliorations, pour l'Institution polytechnique. Mes offres furent acceptées, et l'appareil, que j'appellerai dorénavant *machine hydro-électrique*, est maintenant achevé, et sera transporté sous peu à l'Institution, où je pense qu'au moyen de quelques arrangements nécessaires pour faire dégager la vapeur déchargée, il marchera aussi bien qu'à l'air libre.

Voici maintenant une idée générale de l'appareil, et quelques détails sur les effets qu'il produit.

La chaudière est un cylindre fait de feuilles de tôle, lequel a 18 centimètres de long, en retranchant le réservoir pour la fumée (qui donnerait une longueur totale de $2^m,45$). Le foyer est renfermé dans la chaudière, et l'air échauffé passe au travers de l'eau dans des tubes, pour arriver de là dans le réservoir à fumée auquel la cheminée est fixée. L'appareil est supporté à trois pieds du sol par six piliers de verre noirâtre qui l'isolent très-bien, et la vapeur s'échappe par 46 jets, à chacun desquels elle est conduite par un tube de fer, dans lequel l'abaissement de température, produit par l'air environnant, force à se déposer la quantité d'eau liquide qui doit être rejetée avec la vapeur.

Le jet consiste en une pièce de laiton qui en enveloppe une autre de bois, percée d'un trou de 4 millimètres de diamètre, par laquelle la vapeur passe. En dedans, et quelques millimètres avant de passer dans le trou du bec, la vapeur rencontre un petit plan qui lui fait obstacle, l'oblige à tourner autour, et à se répandre dans le tube en s'élargissant en forme de coupe; par cet arrange-

effet. Il est probable qu'une grande augmentation dans la pression aurait dégagé un peu d'électricité (nº **11**).

31. J'ai employé des tubes et des cônes de zinc en mettant de l'acide sulfurique dilué dans le globe, et variant la dissolution depuis la plus grande faiblesse jusqu'à une forte concentration, et je n'ai pas pu obtenir la moindre trace d'électricité. Ainsi l'action chimique paraît n'avoir aucune influence sur le développement de l'électricité par un courant de vapeur.

32. Après avoir fait connaître le résultat du frottement de la vapeur et de l'eau contre tant de corps, je dois attirer l'attention sur la propriété remarquable qu'offre l'eau d'être positive par rapport à eux tous. Elle trouvera très-probablement sa place parmi d'autres substances, même le poil de chat et l'oxalate de chaux (nº **56**). Nous verrons ensuite qu'il est possible non-seulement d'empêcher le jet de vapeur et d'eau de devenir positif, comme on y réussit avec un tube d'ivoire (nº **27**), mais encore lorsqu'elle se frottera contre des substances telles que le bois, les métaux, le verre, etc. Nous rechercherons aussi si, avec un jet obtenu dans ces circonstances parmi les corps ci-dessus cités (nº **24**), il n'en existe pas quelques-uns capables de rendre la vapeur positive, et d'autres capables de la rendre négative.

33. Un nouveau point à examiner était de rechercher quel effet produiraient d'autres corps que l'eau en faisant transporter leurs particules par un courant de vapeur. Dans ce but, on monta l'appareil (nº **3**) et on le remplit d'essence de térébenthine, de manière à en introduire à volonté dans le passage de la vapeur. On ferma d'abord le robinet de communication avec l'essence, et le courant de vapeur et d'eau rendit la chaudière négative. Dès qu'on laissa pénétrer l'huile de térébenthine, cet état électrique changea aussitôt, la chaudière devint fortement positive, et le jet de vapeur, etc., aussi fortement négatif. Arrête-t-on l'essence de térébenthine, cet état diminue peu à peu, et en une minute et demie la chaudière redevient négative comme d'abord. L'introduction d'une nouvelle quantité d'huile la ramène aussitôt à l'état positif, et ainsi de suite au gré de l'opérateur.

34. Quand on se sert seulement du globe à vapeur et d'un tube de bois (nº **1**), on obtient le même résultat. Avec de l'eau pure dans le globe, la chaudière était négative et la vapeur positive; mais une goutte ou deux gouttes d'essence de térébenthine mêlées à l'eau du globe à vapeur rendaient aussitôt la chaudière positive, et la vapeur négative. En employant la petite chambre C, les effets furent aussi décisifs. On forma une couronne avec de la toile grossière, mais neuve et propre, on l'humecta d'essence et on la plaça dans cette boîte; tant qu'il y resta une trace de térébenthine, la chaudière fut positive, et le jet de vapeur négatif.

35. Ainsi l'on peut donner à volonté l'électricité positive ou

négative, soit à la substance qui est frottée, soit à la vapeur qui occasionne le frottement; et la prompte et parfaite disparition de l'essence de térébenthine, lorsque le courant continue quelque temps, permet de faire cesser bientôt le nouvel état électrique ainsi obtenu, et il reste possible cependant de le renouveler dans un instant.

36. Avec l'huile d'olive on observe en général les mêmes phénomènes; elle rend le courant de vapeur et d'eau négatif, et la substance qu'il frotte positive. Mais la grande fixité de cette huile rend cet état plus permanent, et il suffit d'en introduire une très-petite quantité dans le globe à vapeur (n° 1), ou dans la chambre C (n° 4), ou dans le tube de sortie, pour prendre la chaudière positive pendant longtemps. Il est pourtant nécessaire que cette huile soit placée de telle sorte que le courant de vapeur, après avoir passé sur elle, se frotte contre d'autres matières. Ainsi, en se servant d'un tube de bois (nos 1, 27) pour provoquer de l'électricité, si l'on applique un peu d'huile à l'extrémité par où entre la vapeur, le tube devient positif et le jet négatif; mais si l'on met l'huile à l'autre extrémité du tube, le tube est négatif comme avec de l'eau pure, et le jet est positif.

37. L'eau est essentielle à la production de l'électricité au moyen de l'huile fixe, car lorsque le globe à vapeur ne contient pas d'eau et que pourtant il y a de l'huile soit dans son intérieur ou dans les conduits, il n'y a aucun dégagement. Il y a bien d'abord, il est vrai, apparition d'électricité qui rend la chaudière positive, mais c'est un effet dû à l'eau qui se condense dans le conduit et qui se combine avec l'action de l'huile. Mais au bout de quelque temps, quand tout est chaud, il n'y a plus production d'électricité.

38. J'ai essayé beaucoup d'autres substances avec la chambre C et d'autres formes d'appareils, en employant le tube de bois humide (n° 27) pour électriser le courant de vapeur. Lard de porc, blanc de baleine, cire d'abeilles, huile de castor, résine dissoute dans l'alcool; toutes ces substances avec l'huile d'olive, l'essence de térébenthine et l'huile de laurier rendirent la chaudière positive et le jet de vapeur négatif. Il est douteux qu'il y ait une autre substance qui, plus que l'eau, ait le pouvoir d'exercer un effet contraire. Le sulfure de carbone, la naphtaline, le soufre, le camphre et le caoutchouc fondu parurent quelquefois en opposition marquée avec les corps précédents en rendant la chaudière très-négative; mais en essayant de l'eau pure immédiatement après, elle parut agir avec autant de puissance. Plusieurs des dernières substances avec l'huile à gaz liquide, la naphte et la caoutchoucine donnèrent accidentellement des résultats variables, comme s'ils étaient la conséquence d'effets irréguliers et compliqués. Il est facile de comprendre que, suivant qu'une substance peut adhérer au

corps frotté ou être emportée par le courant, devenant corps frottant au lieu de rester corps frotté, il doit en résulter des effets variables; ce qui est arrivé, je pense, avec le cône et la résine dont il a été question (n° **22**).

39. J'ai déjà parlé (n^{os} **15** et suivants) de l'action des sels, des acides, etc., qui, mêlés avec de l'eau, empêchent tout effet électrique de se produire. J'ajouterai seulement que l'éther sulfurique, l'esprit pyroxylique et l'acide borique font de même.

40. L'alcool parut au premier moment rendre la chaudière positive. Un mélange de parties égales d'alcool et d'eau rendit la chaudière négative, mais bien moins qu'avec l'eau pure.

41. Il faut remarquer qu'une substance douée d'un pouvoir contraire à celui de l'eau, mais à un faible degré, ne peut manifester cette propriété qu'en diminuant le pouvoir de l'eau. Cette diminution de pouvoir diffère beaucoup de celle qui provient d'une augmentation de la conductibilité de l'eau comme par l'emploi des matières salines (n° **15**), et cependant l'effet apparent est le même.

42. Il est très-facile d'obtenir un jet de vapeur qui reste constamment négatif. Il suffit de mettre un peu d'huile ou de cire dans le globe à vapeur (n° **1**) ou d'introduire dans la boîte C (n° **4**) un anneau épais fait de toile forte et trempée dans la cire, ou une solution alcoolique de résine. En adaptant, pour l'issue de la vapeur, une pièce convenable, il est facile de neutraliser le pouvoir de l'eau, de sorte que le jet ne soit pas électrique et n'électrise pas le corps contre lequel il frotte.

43. Nous voici donc maintenant en possession de trois moyens de rendre neutre le jet de vapeur et d'eau, savoir, l'emploi d'un tube d'ivoire ou de plume (n° **27**), la présence de certaines substances dans l'eau (n^{os} **15** et suivants), et la neutralisation de son pouvoir naturel par la force contraire de l'huile, de la résine, etc.

44. Dans des expériences du genre de celles que nous venons de décrire, il ne faudrait pas employer un tube d'ivoire en mettant des acides ou des alcalis dans le globe à vapeur, car ces corps, en agissant chimiquement sur le tube, changeraient son état et rendraient le développement d'électricité très-variable. D'autres circonstances pourraient avoir aussi une influence très-grande, mais accidentelle (n° **69**).

45. Une très-petite quantité d'huile dans les conduits où se fait le frottement produit un grand effet; ce qui fut d'abord une source d'anomalies, car elle causait souvent des résultats inattendus : ainsi il en peut rester caché pendant toute une semaine dans le filet d'une vis, et en résulter des perturbations dans les effets qu'on doit attendre de la disposition de l'appareil. Le meilleur moyen d'éviter cette cause d'erreurs dans les expériences délicates consiste à laver avec une faible solution alcaline, et à éviter tous les liquides huileux dans le lavage. J'ai trouvé, par hasard, qu'un

conduit qui persistait à rester négatif avec un peu de caoutchouc fondu, ou positif avec de l'huile, de la résine, etc., pouvait se nettoyer parfaitement en y laissant passer de l'essence de térébenthine : il devenait positif pendant quelque temps; mais lorsque le courant de vapeur était arrivé à faire cesser cet état (nº 35), le conduit devenait très-propre et dans sa condition normale.

46. J'ai essayé l'effet de l'huile, etc., lorsqu'on ajoute un acide ou un alcali à l'eau du globe à vapeur (nºs 15 et suivants), et j'ai trouvé que quand l'eau est dans cet état où elle ne produit rien, l'essence de térébenthine, l'huile ou la résine placées dans la boîte C, conservent encore le pouvoir, dans ces circonstances, de rendre la chaudière positive, mais ce pouvoir reste affaibli : en rendant le courant plus fort, on aurait sans doute augmenté ce pouvoir, ainsi que dans tous les autres cas. Quand l'alcali était dans le globe à vapeur, l'huile et la résine perdaient beaucoup de leur pouvoir, et l'essence de térébenthine très-peu. Ce fait sera plus tard important (nº 51).

47. Nous avons vu qu'en introduisant dans le jet de vapeur des corps tels que l'huile, on changeait son pouvoir; mais c'était seulement à l'expérience à apprendre si ce changement était considérable pour faire varier l'électricité d'un petit ou d'un grand nombre de corps contre lesquels frotte le courant de vapeur. Avec de l'huile d'olive dans la boîte C, *tous* les cônes ci-dessus énumérés (nº 22) devinrent positifs quand ils furent isolés. Avec de l'acide acétique dans le globe à vapeur, tous furent neutres (nº 16). Avec de la résine dans la boîte C (nº 38), toutes les substances indiquées sur la première liste (nº 24) furent positives, sans qu'il y eût une seule exception.

48. La propriété remarquable que possède l'huile, l'essence de térébenthine, la résine, etc., quand ils sont en petite quantité, de changer le pouvoir excitateur de l'eau, lorsque plusieurs d'entre eux ne produisent pas d'effet sans elle, nous fera pardonner quelques observations théoriques sur leur mode d'action. D'abord il paraît que la vapeur seule ne saurait produire de l'électricité par le frottement, mais que les petits globules d'eau qu'elle emporte avec elle étant tournés, frottés et divisés par le corps qui éprouve le frottement, l'électrisent et s'électrisent, comme lorsqu'on passe la main sur une tige de laque (*shell lac*). Quand il y a de l'huile ou de l'essence de térébenthine, ces globules se changent virtuellement en globules de ces corps, et ce n'est plus l'eau, mais les nouveaux fluides qui sont le corps flottant.

49. Voici les raisons qui appuient ces opinions. Si un éclat de bois, plongé dans l'huile d'olive ou l'essence de térébenthine, touche la surface de l'eau, une pellicule de l'huile s'étale aussitôt et se répand sur toute la surface de l'eau. Il est donc probable que chaque globule d'eau, en passant à travers la boîte C, lorsqu'elle

contient de l'huile d'olive ou de l'essence de térébenthine, s'en revêt d'une pellicule. Autre fait : si l'on nettoie bien l'un des plateaux d'une balance de bois ou de métal, qu'on le mouille avec de l'eau, qu'on le place ensuite sur une surface d'eau très-propre contenue dans un vase, puis qu'on charge l'autre plateau presque jusqu'au point de détacher le premier de l'eau, on obtient une mesure grossière de la force de cohésion de l'eau. Touche-t-on la surface propre de l'eau du vase avec un éclat de bois huileux, non-seulement l'huile se répand sur toute la surface, mais elle opère la séparation de l'eau et du plateau, et si l'on cherche à replacer le plateau, l'eau du vase ne peut plus y adhérer assez pour le retenir. Il est évident par là que l'huile aide l'eau à se séparer en parties, au moyen d'une force mécanique qui ne suffirait pas dans d'autres cas, et les recouvre d'une pellicule de sa propre substance.

50. Tout ceci doit se faire en grand dans le passage de la vapeur; les particules d'eau doivent se couvrir chacune d'une pellicule d'huile. La ténuité de cette pellicule n'est pas une objection, car sans doute c'est la surface, là même où l'on suppose cette pellicule, qui agit pour produire de l'électricité, et un tel globule, bien qu'étant presque entièrement d'eau, peut bien agir comme un globule d'huile, et par son frottement rendre le bois, etc., positif, et devenir lui-même négatif.

51. Il suit de là que de l'eau qu'on a privée de tout pouvoir excitateur au moyen d'une matière saline ou acide, devrait toujours être capable de produire l'effet de la pellicule d'huile qui la recouvre. Aussi est-il très-curieux que de l'eau alcaline, qui n'a aucun pouvoir excitateur par elle-même, change beaucoup le pouvoir de l'huile d'olive ou de la résine, et altère à peine celui de l'essence de térébenthine, car l'huile d'olive ou la résine ne pourrait pas couvrir longtemps cette eau d'une pellicule sans qu'elle fût dissoute, tandis que la pellicule d'essence de térébenthine pourrait se former.

52. Un résultat qui s'accorde aussi avec notre hypothèse, c'est que la résine produit un grand effet, tandis que le soufre ne produit rien. En effet, la résine fond dans l'eau bouillante et produit sur la balance (nº 49) le même effet que l'huile, mais plus lentement; quant au soufre, il n'a pas ce pouvoir, parce que son point de fusion est trop élevé.

53. Il est très-probable que lorsque le bois, le verre ou même les métaux sont frottés par ces courants huileux, il faut admettre que l'huile frotte non-seulement contre le bois, etc., mais aussi contre l'eau, l'eau n'étant pas couverte du côté du corps qui a été frotté. Dans ces circonstances, l'eau a bien plus que l'huile d'attraction pour le bois qui a été frotté, car dans le courant de vapeur, la toile, le bois, etc., qui ont été plongés dans l'huile pendant longtemps, n'en conservent plus et se trouvent saturés d'eau. Alors

l'effet serait encore d'augmenter l'état positif de la substance frottée et l'état négatif du jet de vapeur.

54. Après avoir ainsi expérimenté sur la vapeur, et avoir été conduit à considérer la vapeur comme n'exerçant aucun effet par elle-même, mais comme étant seulement un agent mécanique qui entraîne les particules par lesquelles le frottement est exercé, j'ai entrepris des expériences sur l'air comprimé. Dans ce but, je me suis servi d'un fort vase en cuivre de la capacité de 46 pouces cubes (912 centimètres cubes), muni de deux robinets, l'un servant à l'entrée de l'air, et l'autre à sa sortie. Ce vase fut lavé avec le plus grand soin à la potasse caustique; on prit les plus grandes précautions pour éviter l'huile, la cire ou la résine par des ouvertures; on y fit entrer de l'air au moyen d'une pompe à compression, et dans quelques cas lorsqu'on eut besoin d'air sec, on y introduisit 4 ou 5 onces (113 à 141 grammes) de potasse fondue, et on laissa l'air condensé en contact avec elle pendant dix ou quinze minutes. L'air sortait par bouffées de 150 pouces (2975 centimètres cubes). Il fut très-difficile de priver l'air de l'odeur d'huile qu'il prenait en traversant la pompe foulante.

55. Je parlerai d'abord de l'air ordinaire qui n'a pas été desséché. Quand on laissait échapper subitement cet air contre le cône de cuivre ou de bois (n° 2), il rendait le cône négatif, exactement comme l'avait fait le courant de vapeur et d'eau (n° 22). J'attribuai ceci aux particules d'eau tout à coup condensées provenant de l'air qui se dilatait et se refroidissait en frottant contre le métal ou le bois : ces particules se voyaient dans le brouillard qui apparaissait et se montrait en mouillant la surface du bois et du métal. Cette production d'électricité s'accorde bien avec celle qui est fournie par un courant de vapeur et d'eau ; mais l'opinion qui la rapporte à l'évaporation (n° 8) est contredite par la condensation qui se fait dans le cas actuel.

56. Cependant, lorsqu'on laissa échapper l'air ordinaire contre de la glace, il la rendit *positive;* l'expérience fut répétée plusieurs fois, et en alternant avec l'effet négatif produit sur le bois et le métal. Ce résultat s'accorde avec le caractère éminemment positif qui a déjà été assigné à l'eau (n° 32).

57. J'ai fait ensuite des expériences avec l'air sec (n° 54), et j'ai trouvé que dans tous les cas il était complétement *incapable* de développer de l'électricité avec des cônes de bois, de soufre ou de cuivre : cependant si dans le cours de ces expériences, je laissais s'échapper de l'air aussitôt après l'avoir comprimé, sans lui donner le temps de sécher, alors il rendait négatif le bois ou le cuivre (n° 55). Cela prouve d'une manière satisfaisante que dans le premier cas l'effet était dû à l'eau condensée, et que ni *l'air seul,* ni la *vapeur seule* ne sont capables d'électriser ces corps, le bois, le cuivre, etc.

l'autre deviennent négatives, et sans doute alors l'air prend l'électricité positive et la dissipe.

68. La propriété que possède l'ivoire est très-remarquable. On ne l'électrise par le frottement avec les métaux qu'avec beaucoup de difficulté, et même moins facilement que la toile, le coton, le bois, etc., qui sont placés plus bas que lui dans la liste (n° **66**), et qui, de plus, sont meilleurs conducteurs, circonstances qui auraient porté à penser qu'il développerait de l'électricité mieux que ces corps quand on les frotte avec des métaux. Cette propriété contribue probablement beaucoup à lui donner le caractère qui le distingue, et qui est de ne pas électriser le courant de vapeur (n° **27**).

69. Avant de terminer ce Mémoire, j'indiquerai qu'ayant fait usage d'un tube d'ivoire très-mince et fixe à robinet dans beaucoup d'expériences avec l'huile, la résine, etc., il devint tel à la fin, que non-seulement il n'électrisait pas le passage du courant de vapeur, mais encore il détruisait tout effet, car le jet de vapeur et d'eau, en le traversant, n'électrisait pas du tout les corps qui lui étaient opposés comme primitivement. Le tube, qui paraissait très-propre, fut lavé à l'alcool pour enlever toute trace de résine, et il conserva cette singulière propriété.

70. Ainsi, je puis dire que l'évaporation n'est pas la cause du dégagement de l'électricité, lorsqu'on laisse s'échapper un courant de vapeur; je pense qu'il faut attribuer ce dégagement au frottement, et qu'il n'a aucun rapport avec l'électricité générale de l'atmosphère, et je crois aussi, autant que j'ai pu l'établir par mes expériences, que des gaz purs, c'est-à-dire des gaz sans mélange de particules solides ou liquides, sont incapables de produire de l'électricité en frottant contre des substances solides ou liquides.

Description de l'appareil dont diverses sections sont représentées dans la planche, réduites à un quart de leur grandeur. (Voyez *Pl. I*).

Fig. 1. Le globe à vapeur (**1**), le robinet principal, et un autre robinet destiné à éloigner l'eau qui se condensait dans le conduit. Le courant de vapeur, etc., passait dans la direction des flèches.

Fig. 2. L'appareil à cône (**2**) sous l'une de ses formes. On pouvait l'avancer ou le retirer au moyen d'une vis à tête.

Fig. 3. L'appareil alimentaire (**3**). Il se composait d'un tube de verre ou d'une cornue qu'on adaptait à l'ouverture d'un robinet. D'autres pièces, telles que celles qui sont représentées *fig.* 2, 5, 6, pouvaient se fixer à cet appareil.

Fig. 4. La chambre C, d'un côté réunie par un bouchon à un tube de métal préalablement vissé sur le globe à vapeur, et de l'autre communiquant avec un tube de métal aussi vissé sur elle. D'autres pièces, comme

le cône *fig.* 2, où les tubes de bois ou de verre 5, 6, pouvaient se fixer sur cette chambre.

Fig 5. Le tube de buis (27).

Fig. 6. Un tube de verre ou de métal qui peut se visser sur le globe à vapeur.

DE LA DESCRIPTION D'UNE MACHINE HYDRO-ÉLECTRIQUE CONSTRUITE POUR L'INSTITUTION POLYTECHNIQUE, ET DE QUELQUES EXPÉRIENCES FAITES AVEC CETTE MACHINE. Extrait d'une Lettre à M. *Faraday*, par M. W.-G. ARMSTRONG.

(*Philosophical Magazine*, septembre 1843.)

Les effets énergiques que j'obtins l'automne dernier avec la chaudière électrique que j'avais à ma disposition, m'engagèrent à offrir d'en construire une d'une grande dimension, et avec quelques améliorations, pour l'Institution polytechnique. Mes offres furent acceptées, et l'appareil, que j'appellerai dorénavant *machine hydro-électrique*, est maintenant achevé, et sera transporté sous peu à l'Institution, où je pense qu'au moyen de quelques arrangements nécessaires pour faire dégager la vapeur déchargée, il marchera aussi bien qu'à l'air libre.

Voici maintenant une idée générale de l'appareil, et quelques détails sur les effets qu'il produit.

La chaudière est un cylindre fait de feuilles de tôle, lequel a 18 centimètres de long, en retranchant le réservoir pour la fumée (qui donnerait une longueur totale de 2^{m},45). Le foyer est renfermé dans la chaudière, et l'air échauffé passe au travers de l'eau dans des tubes, pour arriver de là dans le réservoir à fumée auquel la cheminée est fixée. L'appareil est supporté à trois pieds du sol par six piliers de verre noirâtre qui l'isolent très-bien, et la vapeur s'échappe par 46 jets, à chacun desquels elle est conduite par un tube de fer, dans lequel l'abaissement de température, produit par l'air environnant, force à se déposer la quantité d'eau liquide qui doit être rejetée avec la vapeur.

Le jet consiste en une pièce de laiton qui en enveloppe une autre de bois, percée d'un trou de 4 millimètres de diamètre, par laquelle la vapeur passe. En dedans, et quelques millimètres avant de passer dans le trou du bec, la vapeur rencontre un petit plan qui lui fait obstacle, l'oblige à tourner autour, et à se répandre dans le tube en s'élargissant en forme de coupe; par cet arrange-

ment la vapeur et les particules d'eau qu'elle entraîne sont forcées de se mélanger autour du morceau de bois qu'elles frappent. La vapeur est déchargée contre une rangée de pointes métalliques qui communiquent avec le sol, et par lesquelles son électricité est enlevée et ne peut ainsi retourner à la chaudière. Ces pointes sont placées très-près des jets, dans les expériences qui demandent une grande quantité d'électricité et non pas de longues étincelles; mais lorsqu'on désire obtenir une forte tension, on les éloigne à la distance de 9 à 12 centimètres des ouvertures de décharges.

On pourra juger de la puissance de cette machine pour charger des bouteilles, en apprenant qu'une jarre très-grande, et qui, essayée avec le plateau colossal de l'Institution polytechnique, se déchargeait trois fois par minute, appliquée à la chaudière, a donné dans le même espace de temps 140 décharges semblables.

L'étincelle que produit la chaudière, quoique parfois de 60 centim. de long, n'est pourtant nullement en rapport avec la puissance des autres effets de cet appareil.

La puissance la plus remarquable de cette machine se manifeste lorsqu'on lui fait produire de l'électricité à l'état de simple courant sans décharge de rupture; les résultats obtenus de cette manière sont vraiment très-intéressants.

La décomposition électro-chimique et vraiment polaire de l'eau, qui n'a pas été jusqu'ici obtenue d'une manière parfaitement certaine par l'électricité de frottement, a été effectuée au moyen de cette machine de la manière la plus claire et la plus décisive; et je vais maintenant décrire une expérience dans laquelle cet effet était combiné à d'autres phénomènes curieux.

Dix petits verres à pied furent placés à la suite les uns des autres; dans chacun l'on versa une mesure égale des liquides différents indiqués ci-après. Un tube de verre fermé à l'un de ses bouts, et dans lequel était soudé un fil de platine (qui y entrait de 4 centimètres), fut rempli du liquide et employé comme cloche. Voici les liquides des divers vases :

Nos 1. Eau distillée.
2. Eau distillée.
3. Eau distillée acidulée de $\frac{1}{6}$ de son volume d'acide sulfurique.
4. Eau distillée acidulée, *idem*.
5. Sulfate de soude mêlé de tournesol rougi par un acide.
6. Sulfate de soude coloré en bleu par le tournesol.
7. Sulfate de magnésie mêlé de tournesol rougi par un acide.
8. Sulfate de magnésie coloré en bleu par le tournesol.
9. Eau distillée mêlée de tournesol rougi.
10. Eau distillée colorée en bleu par le tournesol.

Les tubes étaient tous de la même dimension, de 10 centim. de long, et de 5 millim. de diamètre intérieur. Le fil de platine du premier tube communiquait avec la chaudière, celui du dernier tube avec l'appareil de décharge, lequel consistait en un tuyau de plomb qui passait dans un puits du voisinage. Les fils des autres tubes étaient liés métalliquement ensemble deux à deux, et des mèches de coton humide étaient placées entre les verres de manière à les unir successivement les uns aux autres. De cette manière les tubes impairs 1, 3, 5, 7 et 9 renfermaient les pôles négatifs, tandis que les autres tubes renfermaient les pôles positifs.

Dès qu'on mit la machine en action, on vit aussitôt s'élever de chacun des tubes un courant de petites bulles, et il fut bientôt évident que le gaz recueilli dans les tubes négatifs était exactement double en volume de celui qui était dégagé aux tubes positifs. Au bout de 2 ou 3 minutes, le liquide rouge du verre n° 9 devint bleu autour du fil, tandis que le liquide bleu du n° 10 devint rouge avec la même intensité. En continuant, un changement semblable commença à se faire dans les n°s 5 et 6, contenant des solutions de sulfate de soude, et dans les n°s 7 et 8 contenant des solutions de sulfate de magnésie; mais la transition du bleu au rouge et du rouge au bleu ne fut pas, à beaucoup près, aussi rapide dans ces vases que dans les n°s 9 et 10.

Dès que la pression dans la chaudière fut descendue de 36 à 20 kilogrammes par pouce carré, la vapeur fut renfermée jusqu'à ce que la pression primitive fût obtenue de nouveau, et alors la machine fut mise en action; en répétant cette opération plusieurs fois, j'obtins environ 1 pouce cube de gaz à chacun des fils négatifs, et moitié de cette quantité à chacun des fils positifs.

A la fin de ces expériences, le changement du rouge au bleu dans le n° 9, et du bleu au rouge dans le n° 10, était parfait, et s'étendait dans tout le liquide du vase et des tubes. Dans les autres verres contenant les solutions de sulfate de soude et de magnésie, le changement de couleur était aussi remarquable, mais pourtant moins prononcé que dans les n°s 9 et 10, quoique, au commencement de l'expérience, on eût mis la même quantité de matière colorante dans tous les vases.

Les proportions dans lesquelles les gaz s'étaient dégagés aux deux pôles indiquaient suffisamment que l'un était de l'hydrogène et l'autre de l'oxygène, et il est à peine nécessaire de dire que l'expérience directe confirma cette opinion.

Je ne pus apercevoir aucune différence dans la quantité de gaz de même espèce recueillie dans les divers tubes, et la décomposition ne parut être ni accélérée ni retardée, lorsqu'on interrompit le fil conducteur de manière à obliger l'électricité à passer par petites étincelles, au lieu de passer à l'état de courant uniforme.

Les périodes réunies durant lesquelles la machine fut en action pour produire ces effets, s'élevèrent à environ 1 heure 15 minutes; mais en se servant de très-petits tubes, et en opérant sur de petites quantités de liquide, j'obtins des résultats également décisifs dans l'espace de 8 à 10 minutes.

En faisant quelques autres expériences semblables à celles que je viens de décrire, j'aperçus que, lorsque le courant électrique passait au travers de deux vases de verre contenant de l'eau pure et communiquant entre eux au moyen de coton humide, l'eau s'éleva au-dessus de son niveau primitif dans le vase où plongeait le pôle négatif, et s'abaissa dans celui où plongeait le pôle positif; ce qui indiquait la transmission de l'eau dans la direction d'un courant marchant du fil positif au fil négatif. L'examen de ce phénomène me conduisit à un résultat inattendu et remarquable que je vais expliquer. Deux verres à pied, que j'appellerai N et P, furent remplis d'eau distillée presque jusqu'au bord, et placés à la distance d'environ 10 millim. l'un de l'autre; ils furent mis en communication par un fil de soie humide, assez long pour qu'une portion pût rester enroulée dans chacun des deux verres. Le fil négatif, c'est-à-dire celui qui communiquait avec la chaudière, fut plongé dans le verre N, et le fil positif, ou qui communiquait avec le sol, fut plongé dans le verre P. Dès que l'on mit la machine en action, l'on vit se produire les effets suivants :

1°. Une légère colonne d'eau, à laquelle le fil de soie servait d'axe, se forma aussitôt entre les deux verres, puis le fil de soie commença à se mouvoir du pôle négatif au pôle positif, et fut bientôt tout tiré et déposé dans le verre positif.

2°. Après cela la colonne d'eau continua à subsister encore pendant quelques secondes, suspendue entre les verres comme auparavant, mais sans être soutenue par le fil; et quand elle se rompit, l'électricité passa par étincelles.

3°. Si l'on fixait solidement le fil de soie dans le verre négatif, l'eau diminuait dans le verre positif et augmentait dans l'autre, ce qui semble prouver que le mouvement du fil, lorsqu'il est libre, est en direction inverse du courant de l'eau.

4°. En projetant quelques parcelles de poussière sur la surface de l'eau, j'aperçus bientôt par leurs mouvements qu'il existait entre les deux verres deux courants opposés; je pus conclure par l'action sur le fil de soie au centre de la colonne, ainsi que par quelques autres indications moins frappantes, que ces deux courants étaient concentriques, l'intérieur marchant du pôle négatif au positif, et l'extérieur inversement. Quelquefois le courant extérieur, ou celui que je regardais comme tel, n'était pas transporté dans le verre négatif, mais s'échappait à l'extérieur du verre positif; ce qui faisait que l'eau, au lieu de s'accumuler

comme auparavant dans le vase négatif, diminuait dans l'un et l'autre vase.

5°. Après plusieurs essais infructueux, je réussis à forcer l'eau de passer entre les verres sans l'intervention du fil, et cela durant quelques minutes, et à la fin de ce temps je ne pus apercevoir aucun changement matériel survenu dans la quantité d'eau de chacun des vases. Il paraissait donc que les deux courants étaient, sinon égaux, du moins presque égaux, lorsque le courant intérieur n'était pas retardé par le frottement du fil.

Comme vous êtes, beaucoup plus que moi, compétent pour tirer les conclusions de cette curieuse expérience, je n'avancerai aucune opinion sur ce sujet, et me contenterai d'observer qu'elle me paraît éminemment propre à éclaircir la nature du courant électrique. Il faut ajouter que, pour que cette expérience réussisse, l'eau des deux verres doit être parfaitement pure. La plus légère saleté détermine l'ébullition de l'eau autour du fil, et alors l'eau ne passe plus entre les deux verres comme je l'ai décrit; et dès que le fil devient presque sec, elle disparaît par la chaleur que dégage le courant électrique. Pour assurer le succès, il est nécessaire de se servir d'eau qui ait été distillée dans des vases de verre, car j'ai reconnu que l'eau distillée ordinaire, achetée chez les fabricants de produits chimiques, n'est pas généralement assez pure pour cet usage.

Parmi les divers autres effets électro-chimiques obtenus au moyen de cette machine, je citerai le dépôt d'une couche de cuivre à la surface d'une monnaie d'argent, qu'on obtient en assujettissant celle-ci à un fil de platine qui forme le pôle négatif dans une solution de sulfate de cuivre; mais il est nécessaire de prolonger longtemps l'action de la machine pour obtenir ce résultat. Je citerai aussi la décomposition de l'iodure de potassium, obtenue à un degré assez intense pour colorer en très-peu de temps en bleu foncé un verre entier rempli de la solution, dès qu'on y ajouta de l'amidon et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si l'on n'ajoute pas l'acide chlorhydrique, le mélange, au lieu de prendre une couleur bleue, prend la couleur de l'ambre.

Une aiguille aimantée, suspendue par un fil de soie au milieu des replis d'un fil multiplicateur de 60 tours (l'influence du magnétisme terrestre étant partiellement neutralisée comme à l'ordinaire par une seconde aiguille), fut immédiatement déviée par le passage du courant au travers du fil, et se maintint dans un état d'oscillation entre 20 à 30 degrés. Quand on changea le courant, la déviation eut lieu dans le sens opposé, précisément comme cela aurait eu lieu pour l'électricité voltaïque.

Un cylindre de fer doux de 24 centim. de long et de 3 cent. de diamètre, entouré d'une spirale de 26 mètres de fil de cuivre recouvert de coton et fortement verni, devint assez fortement magné-

tique pour exercer une influence sensible sur une aiguille de boussole placée dans le voisinage. Lorsque cette aiguille fut placée à 2 pouces de distance du cylindre, elle marcha de 5 degrés dès qu'on fit passer le courant au travers du fil, et revint à sa place dès que le courant cessa. Puis, quand on changea la direction du courant, l'aiguille fut repoussée d'environ 3 $\frac{1}{2}$ degrés, ce qui fait donc 8 $\frac{1}{2}$ degrés pour la variation totale entre les deux extrêmes.

Le peu de temps durant lequel la machine est restée entre mes mains après avoir été achevée, ne m'a pas permis de prolonger ces expériences comme je l'aurais désiré; je dois donc laisser à d'autres le soin de les poursuivre.

Avant de terminer cette Lettre, je demande la permission de désavouer l'opinion qui m'a été attribuée dans quelques remarques qu'a suscitées votre dernier Mémoire sur l'électricité de la vapeur, opinion qui consisterait à admettre que cette électricité serait due au passage de l'eau à l'état aériforme. J'ai depuis longtemps admis que l'émission d'une certaine proportion d'eau unie avec la vapeur était essentielle pour obtenir un fort développement d'électricité; et aussi que l'effet dépendait en grande partie de la nature et de la forme de l'orifice de dégagement; et c'est en me fondant sur ces principes depuis plus d'une année, que je suis parvenu à amener mon appareil au degré de puissance auquel il est arrivé maintenant. Mes opinions sur ces deux points sont rapportées dans deux Mémoires qui ont paru dans le *Philosophical Magazine* de 1842; mais dans ces deux écrits j'exprimais un doute sur l'idée que le frottement fût la cause exclusive du développement de l'électricité. Vous avez éclairci de main de maître quelques-unes des difficultés que je voyais à attribuer l'effet au frottement, mais je suis obligé de dire qu'il en reste encore quelques autres assez importantes. En opérant avec une petite chaudière faite de bronze ou de l'alliage des canons, j'ai vu l'appareil passer d'un état électrique à l'autre, dans des circonstances qui paraissaient rendre impossible tout changement dans l'état de la vapeur ou des particules d'eau projetées avec elles. J'ai aussi varié beaucoup la forme des orifices de décharge, et aucun n'a été, à beaucoup près, aussi efficace qu'un simple conduit cylindrique, quoiqu'ils parussent calculés pour produire un beaucoup plus grand degré de frottement. Je crois cependant encore que les effets sont essentiellement dus au frottement soit de la vapeur et de l'eau combinées, ou de l'eau seule; et je crois probable que tous les phénomènes qui ont été observés viendront se grouper autour de la théorie que vous avez si hardiment et si clairement énoncée.

APPAREIL NÉVRO-MAGNÉTIQUE DES MUSCLES;

PAR M. WHARTON JONES.

Les organes actifs de la locomotion où les muscles agissent en contractant ou en raccourcissant les fibres dont ils sont composés, mus par une influence qui leur est communiquée à volonté au moyen de certains nerfs, qui diffèrent dans leur nature, de ceux qui servent de moyen de communication entre les organes des sens et le cerveau.

Le mécanisme au moyen duquel les muscles contractent ou raccourcissent leurs fibres, est un point qui a été très-agité.

Je suis disposé à penser que la fibre musculaire est composée, comme l'a déjà dit M. Bowman, d'une série de pièces en forme de disques, qui n'adhèrent pas immédiatement l'un avec l'autre, mais qui, ainsi que je l'ai vu, sont réunis par une substance intermédiaire assez flexible et assez élastique pour permettre aux disques de se rapprocher beaucoup ou de se séparer jusqu'à une certaine distance, comme on le voit dans la *Pl. I*.

Fig. 1, disques très-rapprochés;
Fig. 2, disques séparés.
a, disques; *b*, substance intermédiaire.

Je considère les muscles comme analogues, par leur nature, aux appareils aimantés par induction, et je propose de les nommer appareils *névro-magnétiques*, car leur rapport avec l'influence nerveuse paraît être tout à fait le même que celui du fer doux qui forme les aimants électriques ordinaires avec le fluide électrique.

Les disques névro-magnétiques qui composent les fibres musculaires sont d'une petitesse microscopique; ils sont rangés de manière à n'opérer l'un sur l'autre qu'à de très-petites distances, et par conséquent avec une grande force qui, comme dans toute attraction rapide, s'accroît lorsque les disques se rapprochent l'un de l'autre.

Le nombre des aimants nerveux, dans les séries linéaires qui constituent une fibre musculaire, amène une faculté de raccourcissement proportionnée, quoique limitée; la puissance du muscle est, d'un autre côté, en rapport avec le nombre de séries linéaires rangées l'une auprès de l'autre dans ce muscle.

Les petites fibres primitives des nerfs sont disposées en cordons au milieu des fibres musculaires, mais non pas enroulées autour des aimants nerveux, comme le fil conducteur galvanique l'est autour des aimants électriques, lorsqu'on a besoin d'une grande force électro-magnétique. Ce n'est pas une différence de principe, mais seulement une différence d'arrangement.

L'influence nerveuse qui s'étend le long des petites fibres primitives des nerfs ainsi disposées en cordons au milieu des fibres musculaires, communique aux disques névro-magnétiques qui composent ces fibres un état magnétique; de même que le galvanisme, conduit par les fils, agit sur le fer des aimants électriques.

Par suite de l'état magnétique que les disques névro-magnétiques des fibres musculaires acquièrent ainsi, ils s'attirent l'un l'autre, quelques-uns directement, quelques-uns par induction, et c'est ce qui produit les contractions des fibres musculaires, *fig.* 1.

L'influence nerveuse s'arrêtant, l'état magnétique des disques névro-magnétiques des fibres musculaires se trouve détruit, et les disques se séparant alors, autant que le permet la matière intermédiaire, le relâchement du muscle a lieu, *fig.* 2.

D'après ce que je viens de dire de la contraction musculaire, on comprend que la force avec laquelle elle a lieu doit être plus grande vers la fin de l'action qu'au commencement. Cette conclusion est tout à fait opposée à celle à laquelle est arrivé Schwann dans les expériences qu'il a faites sur le mouvement musculaire. Mais je crois qu'il s'est trompé en appliquant aux fibres musculaires ce qu'il avait remarqué dans certains muscles entiers, dans lesquels les fibres sont diversement groupées et arrangées selon l'emploi réservé au muscle. Car le muscle ayant à opposer une plus grande résistance, lorsqu'il commence à agir qu'après, les fibres sont disposées de manière à ce qu'un plus grand nombre soit en jeu au commencement de l'action et un moindre à la fin.

Les organes passifs de la locomotion constituent un système de leviers de cordes et de poulies; les muscles sont les agents qui tirent les cordes qui mettent le tout en action.

Les os, au moyen des articulations, se meuvent l'un sur l'autre à la manière de leviers dont nous trouvons trois espèces dans le corps.

La particularité que présentent ces leviers, c'est le peu de longueur du bras de la puissance, relativement au bras de la résistance; tandis qu'au contraire, dans la mécanique ordinaire on a toujours pour but d'avoir le bras de la puissance aussi long que possible, relativement au bras de la résistance, parce qu'alors on a besoin d'une moindre force pour surmonter la résistance.

On se demande naturellement comment il se fait que dans le corps des animaux où tout est calculé pour produire les plus grands effets avec le moins de dépense possible, soit de matériaux, soit de force, on trouve un genre de levier aussi peu avantageux ?

On peut, je crois, donner une explication satisfaisante de cette anomalie.

D'abord, on obtient de cette manière l'étendue et la rapidité des mouvements; en outre, l'espace est économisé et la symétrie maintenue; toutes choses qui peuvent bien équivaloir à une dépense de force plus considérable. Mais en mettant même de côté ces équivalents, je ferai observer qu'une force telle que celle de la contraction musculaire n'aurait pas été applicable à de longs leviers, et que s'ils avaient été tels, il aurait fallu un mode d'application beaucoup plus compliqué que celui qui existe, pour obtenir les mêmes résultats, puisque le court levier que les os présentent aux muscles est dans une conformité exacte avec tous les phénomènes de l'action musculaire.

L'attraction des disques névro-magnétiques dont je crois qu'est composée la fibre musculaire, n'étant exercée avec une force convenable qu'à de courtes distances, comme cela a lieu dans le magnétisme ordinaire, le raccourcissement des fibres musculaires en action est nécessairement d'une étendue comparativement limitée : or, avec cette étendue limitée de contraction dans les muscles, un levier court était le seul moyen par lequel on pouvait obtenir l'étendue nécessaire du mouvement des os. Mais comme les causes mêmes qui limitent l'étendue de contraction des muscles leur donnent une force extrême lorsqu'ils se contractent, cet avantage fait plus que contrebalancer les pertes occasionnées par un levier imparfait.

NOTE SUR LE GUANO OU HUANO, ENGRAIS DES ILES DE LA MER DU SUD;

Par MM. J. GIRARDIN et BIDARD.

Jusque dans ces dernières années, on n'avait point songé à utiliser, en Europe, le guano comme engrais. Des navires anglais, venant des côtes du Pérou, en ayant apporté de grandes quantités comme lest, on a fait beaucoup d'expériences en Angleterre et en France, et les résultats obtenus ont dépassé bien au delà les espérances des cultivateurs, qui, tous à l'envi, rendent témoignage de la supériorité de cet engrais. 200 kilogrammes de guano et 25 à 30 kilogrammes de charbon suffiraient pour fumer un hectare de terre à blé.

L'échantillon sur lequel nous avons opéré, d'après l'invitation de la Société d'Agriculture de Rouen, était une poudre grossière, brune, exhalant une odeur forte et fétide. On pouvait en séparer mécaniquement deux parties bien distinctes :

1°. Une poussière brune, humide, qui contient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque;

2°. De petits graviers blanchâtres, demi-durs, qui ne diffèrent de la poussière précédente que par l'absence totale du carbonate d'ammoniaque.

Ces petits graviers ont été soumis à l'analyse; voici toutes les substances qu'ils renferment :

Urate d'ammoniaque.
Oxalate d'ammoniaque,
de potasse,
de chaux.
Phosphate d'ammoniaque,
de potasse,
de chaux,
de magnésie.
Sulfate de potasse
Chlorure de potassium } très-peu.
Matière grasse

Cette analyse diffère sensiblement de celle de Fourcroy et Vauquelin, faite en 1804 (1), et de celle plus récente due à M. Wöhler (2). Dans tous les cas, cette composition du guano, presque identique avec celle des excréments des oiseaux aquatiques et des oiseaux de basse-cour, jette un grand jour sur l'origine de cette matière. C'est évidemment le produit extrémentiel d'oiseaux; mais comme, d'après les observations de M. de Humboldt, les *Ardea* et les *Phénicoptères*, qui habitent les îlots de la mer du Sud, n'ont pu produire des masses aussi puissantes de guano que celles qui existent dans ces îlots, il est bien évident pour nous que *le guano n'appartient pas à l'époque actuelle, et que c'est un* COPROLITE *ou excrément fossile d'animaux antédiluviens.*

La présence du carbonate d'ammoniaque dans la poussière fine, séparée des graviers par le tamisage, est purement accidentelle. Il est probable que c'est le produit de la décomposition de l'urate d'ammoniaque, décomposition qui s'effectue facilement sous l'influence de l'humidité atmosphérique. Ce qui corrobore cette opinion, c'est que les graviers, exposés au contact de l'air, ne tardent pas à se déliter et à tomber en poussière, qui contient alors beaucoup de carbonate d'ammoniaque, que l'on peut isoler et sublimer à l'aide d'une douce chaleur.

De tous les principes qui constituent le guano, les plus importants, sans aucun doute, sont l'acide urique et l'ammoniaque. C'est à leur présence, c'est à leur abondance surtout, que l'on

---

(1) *Annales de Chimie*, 1re série, tome LVI, page 259.

(2) *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie en* 1842, par M. Berzelius, page 124 de la traduction française.

doit attribuer les propriétés fertilisantes si prononcées de cette précieuse matière. Si, comme on n'en saurait douter, la valeur des engrais dépend en très-grande partie de leur richesse en azote, et si la rapidité de leur action sur la végétation est en raison directe de la facilité avec laquelle ils cèdent aux plantes leurs principes azotés solubles ou gazéifiables, il est aisé de comprendre la supériorité du guano sur la plupart des engrais, et la promptitude avec laquelle il opère. Il est absolument dans les mêmes conditions que la *colombine* ou fiente de pigeons, dont la nature chimique est identique, sauf une moins forte proportion de composés ammoniacaux.

Pour déterminer la valeur du guano comme engrais, nous avons dosé, avec tout le soin possible, l'acide urique et l'ammoniaque qui s'y trouvent. L'analyse nous a démontré que 100 parties en poids de guano contiennent :

18,4 d'acide urique sec, ce qui représente.....	6,13 d'azote
13,0 d'ammoniaque, ce qui représente..	10,73 d'azote
D'où il suit que 100 de guano représentent.....	16,86 d'azote

Les proportions de l'acide urique et de l'ammoniaque dans le guano peuvent varier suivant le degré d'altération qu'il a subi, altération qui, comme nous le savons déjà, a pour effet de transformer une portion de l'urate d'ammoniaque en carbonate ammoniacal, dont la volatilité facilite la déperdition continuelle. Ce n'est que de cette manière qu'on peut expliquer les différences considérables qui existent, sous le rapport de l'azote, entre les résultats de MM. Boussingault et Payen et les nôtres. Ces messieurs disent n'avoir trouvé, en effet, que

4,97 pour 100 d'azote dans le guano normal ou brut,
et 5,39 pour 100 d'azote dans le guano tamisé et séparé de la poussière (1).

Aussi, tandis que MM. Boussingault et Payen donnent pour l'équivalent du guano tamisé le chiffre de 7,41, pour nous l'équivalent de la même substance est de 2,37.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, année 1841, t. III, p. 105.

RECHERCHES SUR LES CARBONATES DE CUIVRE;

PAR M. P.-A. FAVRE.

Les carbonates de cuivre se dissolvent dans le sesquicarbonate d'ammoniaque, la dissolution est d'un beau bleu; ce fait est parfaitement connu; mais quelle est la combinaison qui se produit? elle n'est indiquée que d'une manière hypothétique. J'ai obtenu un produit bien cristallisé dont je vais donner l'analyse et les divers modes d'altération.

La dissolution bleue, bien concentrée et bien saturée de carbonate d'ammoniaque, est étendue de deux fois son volume d'alcool; ainsi que cela a lieu dans les circonstances ordinaires d'une dissolution de sesquicarbonate, il ne se dépose pas de cristaux de bicarbonate, et après douze heures, le liquide étant décanté, les parois du vase sont tapissées de gros et beaux cristaux et quelquefois d'aiguilles n'ayant pas moins de 5 centimètres de longueur; ces cristaux ont une couleur bleue très-intense, analogue à celle du carbonate de Chessy; ils offrent une nuance pourpre par transmission.

	Analyses.				Théorie.
	(1)	(2)	(3)	(4)	
CuO...	50,47	50,33	50,49	0	50,41
H.....	"	"	"	3,97	3,81
Az.....	"	"	"	18,20	17,79

Sa formule est

$$CuH^3AzO,CO^2.$$

Ce sel est un carbonate d'oxyde de cuprammonium; en l'envisageant sous un autre point de vue, $CuO\ CO^2\ H^3Az$, l'ammoniaque jouant le rôle de l'eau, il correspondrait à un carbonate de cuivre qui n'est pas connu, et l'on sortirait ainsi de la seule explication possible du carbonate de zinc ammoniacal dont j'ai donné l'analyse, et qui ne peut être formulé, je crois, que de cette manière: $ZnO, CO^2 Zn H^3 Az O, CO^2$. Ce sel est rapidement détruit par l'eau;

(1) 1gr,365 de matière donnent 0,688 CuO.
(2) 2 ,400 1,208
(3) 1 ,014 0,512
(4) 1 ,008 0,361 HO.
158 cent. cub. Az, température 18 degrés cent., pression 0m,7584.

dans ce cas, l'eau s'empare du carbonate d'ammoniaque, dissout une portion du carbonate de cuivre, à l'aide de ce sel, et il reste le carbonate de cuivre $2CuO, CO^2, 2HO$ sur lequel nous reviendrons plus tard; l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque le dissout sans résidu; il est donc impossible, d'après ce que nous venons de dire, de le faire cristalliser dans l'eau; il est complétement insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et n'y subit aucune altération. Aussi, pour éviter toute altération des cristaux, après avoir décanté la liqueur au sein de laquelle ils se sont formés, et les avoir rassemblés au fond du vase, faut-il les laver avec l'alcool et les sécher ainsi rapidement à l'air. Malgré cette altération rapide des cristaux par l'eau, ils se forment pourtant en abondance dans le filtre même où l'on a fait passer la liqueur bleue et sur lequel il reste du carbonate de cuivre et du carbonate d'ammoniaque non dissous; on peut en produire encore, mais en petits grains cristallins, par une simple digestion du carbonate de cuivre et du carbonate d'ammoniaque dans l'alcool; enfin, on peut l'obtenir, mais pulvérulent, en mélangeant à l'état sec les sels cuivrique et ammoniacal, et les soumettant à une température de 100 degrés; le mélange fond, perd son eau, l'excédant de sel ammoniacal, puis redevient solide avec une belle couleur bleue très-intense.

La chaleur agit sur ce sel de la manière suivante: chauffé à 200 degrés dans un courant d'acide carbonique, le carbonate d'ammoniaque se sublime; une portion de l'oxyde de cuivre est réduit. Le carbonate sublimé m'a donné les nombres suivants :

(1)	CO^2......	51,17
	H^3Az.....	40,19
	HO......	8,64

Il est évident que ce carbonate est anhydre, car l'eau trouvée par l'analyse non-seulement n'est pas suffisante pour former le carbonate d'ammoniaque le moins hydraté, mais encore la réduction partielle du cuivre la donne là comme un accident de l'opération, car 0,371 du résidu noir que donne la chaleur m'ont donné 0,058 de cuivre métallique. Je me suis assuré que ce n'était point un amidure. Cette opération prouve, outre l'état anhydre du sel de cuivre ammoniacal, combien l'oxyde de cuivre peut facilement être réduit à une basse température par des corps réducteurs à l'état naissant. Soumis rapidement à une température plus élevée, ce sel se décompose avec une déflagration très-vive, et si l'opération a lieu dans un courant d'acide carbonique, le résidu de l'opération est du cuivre métallique; l'oxyde de cuivre a été complétement

(1) $0^{gr},611$ de matière donnent 0,442 d'eau.
172 cent. cub. Az, température 16 degrés cent., pression $0^m,7610$.

réduit. Cette propriété exige des précautions particulières pendant les analyses pour doser soit l'oxyde de cuivre, soit les autres éléments; ce sel s'altère lentement à l'air.

La liqueur d'où se sont déposés les cristaux abandonnés à l'air laisse déposer une croûte cristalline d'un vert bleuâtre. Ce carbonate présente la composition

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Théorie.
CuO..	66,49	66,54	66,20	66,07	66,56	66,66
HO...	14,87	"	"	15,23	14,77	15,00

Formule.. $2CuO, CO^2, 2HO$.

L'oxyde de cuivre provenant de la calcination est brillant et en lames cristallines. C'est donc le carbonate vert analysé par M. Berzelius, plus 1 équivalent d'eau. Du reste, en précipitant le carbonate de cuivre à froid, comme l'a observé ce chimiste, ce sel est bleu, et ne diffère du vert obtenu à chaud que par de l'eau en plus. J'ai voulu m'assurer si la quantité d'eau en excès pouvait être bien dessinée; pour cela, j'ai précipité à froid du carbonate de cuivre que j'ai lavé par décantation et jeté sur deux filtres: l'un, humide, a été soumis à une température du bain-marie et a passé rapidement du bleu au vert pomme en devenant pulvérulent. L'analyse a donné les nombres de M. Berzelius. L'autre, comprimé, a été séché à l'air, il est resté bleu; séché ensuite à une température de 50 à 60 degrés, trois analyses m'ont donné 61,86, 63,18, 62,39 pour 100 d'oxyde de cuivre; ces nombres se rapprocheraient de ceux que donnerait la formule $2\,CuO\ CO^2\ 3\,HO$. Desséché à 110 degrés, il perd encore de l'eau, et les analyses suivantes lui donnent la formule $2\,CuO\ CO^2\ 2\,HO$.

	(1)	(2)	(3)	Théorie.
CuO...	66,72	66,45	67,12	66,66
HO....	15,08	14,89	14,92	15,00

---

(1) Matière 1gr,131 = 0,752 CuO.
1 ,978 = 0,294 HO.
(2) 1 ,082 = 0,720 CuO.
(3) 2 ,098 = 1,389 CuO.
(4) 1 ,574 = 1,040 CuO.
1 ,378 = 0,210 HO.
(5) 1 ,896 = 1,262 CuO.
1 ,537 = 0,227 HO.
(1) Matière 1gr,802 = 1,202 CuO.
1 ,412 = 0,213 HO.
(2) 2 ,101 = 1,396 CuO.
1 ,857 = 0,277 HO.
(3) 1 ,771 = 1,188 CuO.
1 ,251 = 0,187 HO.

Il paraît donc bien démontré que le carbonate précipité à froid, séché à l'air, présente une constitution bien stable, tandis qu'il suffit, en présence de l'eau d'une température de 90 degrés, pour lui faire perdre 1 équivalent d'eau ; mais desséché et soumis à 110 degrés, il garde cet équivalent et ne le perd, comme nous le verrons plus tard, qu'en perdant de l'acide carbonique.

Si l'on étend d'une grande quantité d'eau la même liqueur bleue qui a déposé les cristaux de carbonate de cuivre ammoniacal, il se précipite un sel bleu qui présente une composition bien différente ; il est bleu lors de sa précipitation, et quand il est simplement desséché à l'air à 50 ou 60 degrés, alors il semble contenir plus d'eau que lorsqu'il est desséché à 110 degrés ; en effet, pour quatre produits différents, j'ai obtenu : 1°. 70,35 CuO 13,05 CO^2 ; 2°. 68,91 CuO 12,54 CO^2 ; 3°. 70,62 ; 4°. 69,6 ; ces nombres vont assez bien avec la formule 3 CuO CO^2 3 HO ; mais desséché à 110 degrés, il prend une teinte verte de l'acétate de cuivre, et sa composition est constante ; les nombres suivants mènent à la formule 3 CuO CO^2 2 HO.

	(1)	(2)	(3)	(4)	Théorie.
CuO ..	75,76	75,08	75,51	74,98	75,00
HO....	12,98	"	11,30	11,34	11,25

Ce sel a donc la même formule que celle du carbonate de Chessy :

$$3\,CuO\ 2CO^2\,HO,$$
$$3\,CuO\ 2HO\ CO^2,$$

l'eau remplaçant l'acide carbonique, et *vice versâ*.

Action de la chaleur sur l'hydrate et les carbonates de cuivre.

J'ai analysé tous les produits que j'ai soumis à l'action de la chaleur ; ce sont les suivants :

		Décomposés à
CuO HO..........	hydrate de cuivre....	150 degrés.
2 CuO, CO^2, HO....	carbonate vert pomme	180
	malachite..........	270 commencem.
2 CuO CO^2 2 HO.....................		180
2 CuO CO^2 3 HO.....................		110 perd HO.
3 CuO 2 CO^2 HO...	cendre bleu........	210
	chessy...........	270 rien.
3 CuO 2 HO CO^2.....................		170
3 CuO 3 HO CO^2.....................		110 perd HO.

(1) Matière 2gr,111 = 1,599 CuO.
1 ,543 = 0,200 HO.
(2) 1 ,751 = 1,315 CuO.
(3) 2 ,112 = 1,595 CuO.
3 ,213 = 0,363 HO.
(4) 2 ,198 = 1,648 CuO.
1 ,351 = 0,153 HO.

D'après ce tableau il est évident que la présence de l'eau abaisse le point de décomposition des sels, mais le départ de l'eau est toujours accompagné de celui de l'acide carbonique, car chacun de ces produits, analysés à diverses phases de leur décomposition, ont toujours montré la constance de ce départ simultané. L'eau et l'acide carbonique diffèrent donc bien peu dans leur puissance d'affinité en présence de l'oxyde de cuivre; il est évident, du reste, que les carbonates artificiels présentent moins de stabilité.

Si maintenant on cherche à se rendre compte de cette multiplicité des carbonates de cuivre, on l'expliquera facilement quand on aura égard aux affinités très-faibles de leurs éléments constituants : l'oxyde de cuivre d'un côté, et de l'autre, surtout l'acide carbonique et l'eau, qui par leur affinité presque égale, ne demandent que des circonstances variables bien faibles pour se partager différemment la base qui est livrée à cette affinité; si, d'un autre côté, on envisage les carbonates ammoniacaux, on en trouvera bien davantage, et cela semble s'expliquer facilement; pour ces derniers, les conditions sont plus favorables, car, outre les dissolvants à une température variable et de nature différente, dans lesquels on peut les produire, conditions abordables pour les carbonates de cuivre, leur solubilité et la volatilité de tous leurs éléments offrent de nouvelles facilités à la production de composés plus nombreux; c'est basé sur ce rapprochement, que je considère ces recherches comme offrant quelque intérêt.

SUR LA COMPOSITION DE L'ACIDE FERRIQUE;

PAR M. DENHAM SMITH.

L'auteur annonce que ses recherches, quoique indépendantes de celles de M. Frémy, laissent toute la priorité à ce dernier. Il passe ensuite à l'étude de l'acide ferrique.

Pour obtenir ce composé, j'ai employé, avec un succès toujours égal, le moyen suivant : on lave le sesquioxyde de fer du commerce avec de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il soit dépouillé de tout le sulfate de soude; on le sèche et on le chauffe à une faible chaleur au rouge. Il fournit un oxyde de fer très-pur et dans un état convenable de division. On en mélange intimement une partie avec quatre de nitre sec réduit en poudre fine; on place ce mélange dans un creuset ayant environ deux fois la capacité de la masse que forme le mélange; on lute dessus un couvercle convenable, en ayant soin d'y faire quelques trous, pour laisser le gaz s'échapper. On le fait chauffer au rouge complet pendant environ

une heure, si l'on a une masse de 180 à 240 grains. Le temps de l'ignition dépend beaucoup de la quantité de matière, mais la température ne doit jamais s'élever au-dessus du rouge complet. Lorsqu'on a bien opéré, le résidu forme une masse poreuse d'un brun-rougeâtre foncé; il est tellement déliquescent à l'air, que j'ai trouvé avantageux de le mettre en poudre tandis qu'il est encore chaud, et de le conserver ensuite dans une bouteille bien fermée.

J'ai pensé convenable, pour produire la dissolution de cette substance, de me servir d'eau glacée; car il se développe beaucoup de chaleur, lorsqu'on la jette dans l'eau, et la décomposition de la dissolution est augmentée ou retardée par l'élévation ou la diminution de la température. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se dégage beaucoup de gaz oxygène avec effervescence, ce qui provient probablement de la décomposition du peroxyde de potassium. Si l'on emploie de l'eau à la glace, et qu'on plonge dans la glace le vase qui la contient, la décomposition de la dissolution est moins rapide. Si l'on réussit à conserver la matière pendant quelques minutes, on obtient une dissolution presque libre de tout oxyde de fer en suspension et d'un violet tellement intense, qu'elle paraît opaque, excepté sur les bords; mais, en la délayant davantage, on distingue bien sa couleur. La nouvelle matière se décompose graduellement en dégageant du gaz oxygène et en déposant du sesquioxyde de fer. La chaleur facilite cette décomposition; à 100 degrés, elle s'effectue complétement, et la dissolution reste incolore. Le nouveau corps se décompose en dégageant de l'oxygène par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. On en obtient du chlore en y ajoutant de l'acide chlorhydrique. Au moyen de l'acide oxalique, il s'en dégage du gaz acide carbonique mêlé avec de l'oxygène; il ne donne aucun précipité avec les sels de chaux, de magnésie ou de strontiane. Mais, en y ajoutant un sel barytique, on obtient un volumineux précipité d'un rouge cramoisi, qu'on peut laver, réunir et sécher à 100 degrés, sans qu'il change de couleur. Avec les sels métalliques, dont les bases peuvent se combiner avec plus de 1 équivalent d'oxygène, comme le nickel, le manganèse, etc., il produit le peroxyde de ces métaux; mais, avec les sels de zinc et les métaux qui ne se combinent qu'avec 1 équivalent d'oxygène, il précipite leurs oxydes et dégage du gaz oxygène.

La dissolution rouge peut être préparée en faisant passer un courant de gaz chloré à travers une dissolution concentrée de potasse qui tient de l'oxyde de fer en suspension, ou à travers la dissolution violette déjà décrite, en ayant soin de maintenir le vase froid durant le passage du gaz; on obtient une dissolution d'une couleur beaucoup plus claire que le liquide violet et très-permanente; car je l'ai gardée durant des mois entiers dans des flacons fermés sans que sa décomposition fût complète, mais pour-

tant elle se manifestait par le dépôt du sexquioxyde de fer. Cette dissolution chlorée peut même s'évaporer, et on peut avoir un sel rouge; mais je n'ai pu réussir, malgré toutes les tentatives que j'ai faites, à isoler le sel de potasse de ce nouvel acide du fer. Je dois ajouter que les caractères attribués à ces deux dissolutions par les chimistes français et allemands s'accordent généralement avec mes observations personnelles.

Quoique je n'aie pu obtenir le sel de potasse libre de tout mélange avec d'autres sels, j'ai pu pourtant analyser l'acide ferrique, en opérant sur le sel barytique.

Le mode d'analyse que j'ai suivi est extrêmement simple, puisqu'il est basé sur la décomposition parfaite de la dissolution violette foncée à 100 degrés. On prépara une dissolution de la masse fondue brun-rougeâtre avec de l'eau à la glace. La portion insoluble étant précipitée, ce qui eut lieu rapidement, on essaya une portion de la dissolution, en la retirant au moyen d'un tube et en la mêlant avec une grande quantité d'eau distillée ou d'eau de chaux qui semble posséder la propriété de ralentir la décomposition de ce sel de potasse lorsqu'elle est très-étendue; on s'assura ainsi si le dépôt de l'oxyde de fer était assez complet pour qu'il n'en fût tenu en suspension qu'une quantité à peu près inappréciable. On transvasa une certaine quantité de cette dissolution claire et violette dans une cornue d'une capacité connue, en laissant une portion d'air atmosphérique dans la partie supérieure du corps et dans le col de la cornue. Cette quantité d'air avait été exactement déterminée par des mesures préliminaires. On l'exposa alors à la chaleur, et le contenu de la cornue fut soumis à une forte ébullition, jusqu'à ce que tout le gaz fût dégagé. Les produits gazeux se réunissaient sur l'eau, et, lorsqu'il ne se dégagea plus de gaz, on favorisa l'absorption en retirant la lampe de dessous la cornue: tout l'air que la cornue contenait vint s'ajouter à celui qui était déjà réuni dans la cloche, et, lorsque le gaz eut acquis la température de l'atmosphère, on le mesura. Or, en faisant abstraction de la masse d'air atmosphérique contenue originairement dans le col et dans la partie supérieure de la cornue, le résidu représente l'oxygène dégagé.

L'oxyde de fer déposé durant l'ébullition fut dissous dans l'acide chlorhydrique et estimé à la manière ordinaire. Je joins ici le détail d'une analyse comme exemple. Les résultats de plusieurs expériences successives sont contenus dans le tableau suivant :

EXPÉRIENCES.	CENTIM. CUBES à 0,76 et 15 degrés.	GRAINS d'oxygène.	GRAINS oxyde de fer.	POIDS total de l'oxygène.	POIDS du fer.
1	12,3	4,2	16,4	9,12	11,48
2	9,88	3,37	12,6	7,15	8,82
3	13,03	4,45	16,8	9,49	11,76
4	5,21	1,78	7,2	3,94	5,04
5	14,70	5,03	22,3	11,72	15,61
6	7,58	2,59	10,6	5,77	7,42
7	33,41	11,41	42,0	24,01	29,40
	96,11	32,83	127,9	71,20	89,53

La moyenne de ces expériences donne 22,27 parties d'oxygène en poids pour 28 parties ou 1 équivalent de fer; il manque donc 1,74 partie pour représenter 3 équival., ou 24 parties d'oxygène. Cela me paraît se rapprocher assez de 3 éq. d'oxygène pour 1 de fer, pour qu'on puisse adopter la formule FeO^3 comme représentant la constitution de cet acide du fer, d'autant plus que les circonstances dans lesquelles les expériences furent faites peuvent faire supposer qu'il y avait du sesquioxyde de fer libre tenu en suspension dans la solution, car la nature peu stable du *composé* n'accordait que peu de temps pour obtenir le dépôt de toute matière insoluble, et il n'y avait pas moyen de le passer au filtre à cause de la décomposition que produisait tout contact avec une substance organique. Cet excès d'oxyde de fer a varié dans les diverses expériences que je viens de citer; de sorte que tandis que les n°s 4, 5 et 6 offraient 21 à 22 parties d'oxygène pour 1 équivalent de fer, 1, 2, 3 et 7 excédaient tous 22 parties de gaz pour 1 équivalent de fer. Le n° 7, expérience sur laquelle je compte le plus à cause de l'état concentré et limpide de la dissolution, donna 22^{gr},85 d'oxygène pour 28 de fer.

La conclusion à laquelle je suis arrivé, que cet acide ferrique est FeO^3, se trouve confirmée par l'examen postérieur du composé cramoisi insoluble qu'il forme avec la baryte. Ce sel se forme promptement en ajoutant un excès d'une dissolution étendue d'un sel de baryte à la dissolution violet clair qui, préparée comme je l'ai indiqué et dissoute dans des vases fermés, ne contient aucun sulfate. On évite l'acide carbonique, le précipité étant lavé, dans des vases séparés de l'atmosphère, avec de l'eau distillée nouvellement bouillie. Séché à 100 degrés, il est d'un rouge cramoisi foncé, il se décompose avant d'être séché, par les acides minéraux, y compris l'acide carbonique, mais moins rapidement par

l'acide sulfurique que par les autres. Lorsqu'il est chauffé, il dégage de l'eau et du gaz oxygène. Comme l'acide nitrique étendu paraît décomposer ce sel sans l'évolution d'aucun autre gaz que le gaz oxygène, c'est cet acide que j'ai choisi comme agent dans mes analyses.

M'étant procuré un flacon très-mince et très-élancé, ayant un col long et étroit, et pouvant contenir environ 120 grains de fluide, je le fis remplir à peu près à moitié d'acide nitrique étendu qui, avec le flacon, pesait 1862gr,05; j'y ajoutai 33gr,16 du sel rouge barytique; à chaque addition du ferrate de baryte, il se faisait un dégagement rapide d'oxygène. Au bout de vingt-quatre heures, on pesa le flacon, et son contenu égala 1891gr,94; ce qui indique une perte de 3gr,37 de gaz oxygène. La dissolution était d'un rose clair, ce qui prouvait que la décomposition n'était pas entièrement terminée; mais cette teinte disparut complétement et la dissolution devint incolore par l'addition dans la dissolution chaude de deux gouttes d'acide chlorhydrique faible. Il restait donc une si petite proportion du sel non décomposé, que ce n'est pas la peine d'en parler. Cette dissolution, évaporée jusqu'à siccité, redissoute et filtrée, donna 2gr,78 de silice et de sulfate de baryte; en ajoutant à la dissolution du sulfate de soude, il se précipita du sulfate de baryte qui, lavé, séché et chauffé, puis pesé, déduction faite des cendres du filtre, donna 24gr,64; l'oxyde de fer, précipité par l'ammoniaque, donna 8gr,88, en laissant 2gr,09 pour l'eau et pour la perte.

Une seconde expérience faite sur une portion de ce sel préparé a une autre époque que celui employé dans la première expérience, et en adaptant au flacon un tube contenant du chlorure de calcium, donna, pour 47gr,47 de ce composé, 4gr,31 d'oxygène, et déduction faite des cendres du filtre, 0gr,48 de silice, etc., 37gr,82 de sulfate de baryte et 15gr,27 de sesquioxyde de fer, en laissant 2gr,63 pour l'eau et pour la perte.

Une troisième expérience donna 3gr,06 d'oxygène, 69 grains de silice, etc., 27gr,163 de sulfate de baryte et 10gr,86 d'oxyde de fer, pour 34gr,47 de sel rouge barytique.

Pour obtenir l'eau, je chauffai le ferrate doucement sur un bain de sable jusqu'à ce qu'il prît une couleur verdâtre, le rejetant lorsqu'il devenait partiellement d'un couleur brune, ce qui montre qu'il y a perte d'oxygène. 64gr,48 de ferrate perdirent 4gr,93, et 44gr,41 perdirent 291 grains par l'ignition; ce résidu vert se convertit en une poudre d'une couleur grise ayant perdu en apparence la moitié de 1 équivalent d'oxygène, et ce résidu, traité par l'acide nitrique étendu, dégagea du gaz oxygène.

Ainsi, en considérant la perte supportée dans ces expériences comme étant l'eau, et en prenant la moyenne, le ferrate de baryte, lorsqu'il est pur, contient 7,2 d'eau pour 100, et les trois analyses de ce sel barytique donneraient comme résultat, en sup-

posant que la perte qu'elles ont éprouvée ne fût que l'eau, 2gr,18, 3gr,38 et 2gr,41, résultat, comme on voit, si voisin de celui subi dans l'analyse, que la différence pourrait être uniquement attribuée à une erreur d'expérience. Les résultats obtenus dans les trois analyses précédentes, en considérant la perte comme représentant l'eau et en déduisant la silice et le sulfate de baryte comme impuretés, donneraient 30gr,38, 46gr,99 et 33gr,78 comme quantités du ferrate pur de baryte sur lesquelles on a opéré.

	I.	II.	III.
Baryte..........	16,14	24,78	17,75
Sesquioxyde de fer....	8,88	15,27	10,77
Oxygène..........	3,27	4,31	3,06
Eau et perte..........	2,09	2,63	2,20
	30,38	46,99	33,78

donc la moyenne serait de 19,56 de baryte, 11,64 de sesquioxyde de fer, 3,35 d'oxygène et 2,31 d'eau contenu dans 37,06 de ferrate de baryte. Ces 11,64 parties de sesquioxyde de fer sont composées de 8,15 de fer et 3,49 d'oxygène, qui réunies avec les 3,55 de gaz oxygène produisent 15,19 d'acide ferrique, combiné avec 19,56 parties de baryte; ce qui donne la formule Ba O Fo^3 HO comme composition de ce sel.

	Expérience.	Théorie.
1 équivalent de baryte.....	19,56	20,60
1 équival. d'acide ferrique..	15,19	14,06
1 équivalent d'eau.........	2,31	2,04
	37,06	37,06

Je considère par conséquent l'acide ferrique qui se trouve dans la dissolution violet foncé du sel de potasse, et en combinaison avec la baryte dans ce sel barytique rouge cramoisi, comme un acide contenant deux fois la quantité d'oxygène qui existe dans le sesquioxyde.

RÉFLEXIONS SUR LE MÉMOIRE PRÉCÉDENT ;

PAR M. ED. FRÉMY.

Les intéressantes recherches de M. Smith sur l'acide ferrique viennent confirmer les résultats que j'ai consignés dans mon Mémoire sur les acides métalliques, qui se trouve entre les mains des Commissaires de l'Académie des Sciences.

Le procédé que M. Smith a suivi pour préparer le ferrate de potasse est un de ceux que j'ai consignés dans mon Mémoire. Le procédé d'analyse est le même. M. Smith représente l'acide ferrique par la formule FeO^3 : on se rappelle que c'est cette composition que j'ai donnée à l'acide ferrique.

J'ai fait connaître la préparation de tous les ferrates, et par conséquent celle du ferrate de baryte que M. Smith a analysé.

J'ai observé aussi la production d'un sel vert qui accompagne souvent le ferrate de potasse; je l'ai toujours considéré comme du manganate de potasse, car la coloration verte ne s'est pas reproduite lorsque le peroxyde de fer était pur.

Je suis heureux de constater ici que mes expériences sur l'acide ferrique sont en ce moment confirmées en Angleterre par M. Smith, comme elles l'ont été précédemment en Allemagne par M. H. Rose.

Lettre de M. Aug. Laurent *à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, à l'occasion d'une Note de M. Dumas sur la constitution du cacodyle.*

Bordeaux, 25 novembre 1843.

Dans le numéro du mois de juillet 1843 (1), M. Dumas a publié une Note sur la constitution du cacodyle. Il fait voir que ce composé peut se représenter par de l'éthyle dont 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent d'*arséniamide*, H^4As^2 correspondant à l'amide H^4Az^2. Je viens réclamer la priorité de cette idée, non à cause de l'importance qu'elle peut avoir dans ce cas particulier, mais parce qu'elle découle nécessairement d'un système général que j'ai publié sur la chimie organique.

Au mois de mars ou d'avril 1843, j'ai envoyé une Note à l'Académie dans laquelle on trouve cette phrase :

« La théorie que je viens d'exposer s'applique à toutes les sé-
» ries oxalique, oxamique, élaylique, acétylique, cacodylique;
» elles dérivent toutes de l'hydrogène bicarboné C^8H^8. Le caco-
» dyle a la constitution de l'éthyle. »

La théorie que je venais d'exposer permettait de construire immédiatement la formule du cacodyle, puisque j'indiquais quelle devait être celle de l'éthyle. A la même époque j'envoyai mon Mémoire à l'Académie de Bordeaux. M. Magonty, chargé de rendre compte de ce Mémoire, se mit en rapport avec moi et je lui développai avec détail toutes mes idées sur ce sujet.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* tome VIII, p. 362.

A la même époque encore, je vins à Paris, et j'exposai la théorie du cacodyle à MM. Pelouze, Reiset, Barreswill, Frémy, Rochleder, Sobrero, Hœfer.

Dans la *Revue scientifique et industrielle*, on trouve les formules suivantes dans le numéro de juillet :

Aréthase $C^8 H^6$ Æ correspondant à $C^8 H^8$,

Aréthasum (cacodyle) $C^8 H^8$ Æ correspondant à $C^8 H^{10}$,

Æ $=$ $H^4 As^2$ l'amide de l'hydrogène arséniqué.

J'ignore si le numéro de juillet des *Annales* a paru avant le numéro correspondant de la *Revue*, mais les citations précédentes suffisent pour prouver que longtemps avant le mois de juillet j'avais répandu mes idées sur la constitution des composés cacodyliques.

Je pourrais encore ajouter que sur l'invitation bienveillante de M. Liebig, je fis, dans son amphithéâtre, une leçon dans laquelle je développai ma théorie des radicaux dérivés et celle du cacodyle, et cela avant que le numéro de juillet des *Annales* ne parût en Allemagne.

Dès que le Mémoire de M. Bunsen m'est parvenu, je l'ai fait traduire et j'y ai joint la Note sur la théorie du cacodyle, qui répond aux objections du savant chimiste allemand.

Ces deux pièces sont demeurées pendant plusieurs mois au bureau des *Annales*, avant de trouver place dans ce journal. Mon opinion à ce sujet est tellement indépendante de celle de M. Laurent, que j'ai fait, il y a plusieurs années, des expériences tendant à former les corps $C^8 H^8$, $Az^2 H^4$ et $C^8 H^8$, $Ph H^4$ équivalents à la liqueur de Cadet, où j'avais trouvé $C^8 H^{12} As$ que je représentais déjà par $C^8 H^8$, $As H^4$. Les belles recherches de M. Bunsen sont venues me confirmer dans cette opinion, et me donner l'occasion naturelle de la publier. (J. D.)

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1844.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS a MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	752,22	+ 2,5		750,32	+ 4,0		750,45	+ 4,4		750,84	+ 0,9		+ 5,0	— 0,8	Couvert............	S. fort.
2	744,78	+ 2,6		744,50	+ 3,7		749,56	+ 3,6		755,58	+ 0,2		+ 4,8	+ 0,1	Pluie et neige........	N. O. fort.
3	759,79	— 2,2		759,71	— 0,6		758,60	+ 0,3		756,66	— 0,7		+ 0,4	— 3,1	Couvert............	S. S. E.
4	745,96	+ 8,0		747,78	+10,3		750,20	+10,6		754,07	+ 9,2		+11,5	+ 0,7	Couvert............	N. O.
5	754,37	+10,3		753,56	+10,4		752,62	+11,0		751,14	+10,1		+11,7	+ 8,3	Couvert............	O. S. O.
6	744,54	+ 9,9		743,49	+10,3		742,93	+ 8,8		744,02	+ 7,5		+11,2	+ 9,1	Éclaircies..........	S. O.
7	748,82	+ 6,2		748,79	+ 7,1		748,98	+ 7,8		749,73	+ 5,2		+ 8,2	+ 6,0	Quelques nuages......	O. S. O.
8	753,34	+ 5,6		753,51	+ 6,5		754,87	+ 6,8		758,80	+ 4,9		+ 7,9	+ 4,8	Nuageux............	N. O.
9	764,70	+ 2,4		765,39	+ 2,2		766,22	+ 2,1		767,44	+ 1,5		+ 2,6	+ 2,0	Couvert............	N.
10	766,58	— 3,0		766,14	— 0,1		766,11	+ 0,4		766,28	+ 1,4		+ 1,8	— 0,6	Couvert, neige........	E. S. E.
11	767,31	+ 1,2		766,49	+ 3,9		766,26	+ 3,8		766,36	+ 2,6		+ 4,2	+ 0,7	Couvert............	S. S. E.
12	765,69	— 0,2		764,90	+ 0,6		763,64	+ 1,1		761,47	+ 2,4		+ 1,4	— 0,9	Couvert............	E. S. E.
13	758,87	— 4,6		758,35	— 2,6		757,91	— 1,9		757,89	— 4,9		— 1,6	— 5,8	Beau...............	E.
14	759,83	— 5,0		760,29	— 2,6		761,01	— 2,3		763,35	— 4,6		— 1,4	— 5,5	Beau...............	E.
15	764,98	— 5,0		764,05	— 4,5		763,19	— 3,6		763,96	— 5,5		— 3,3	— 6,2	Couvert............	E. N. E.
16	762,01	— 6,1		761,33	— 2,8		760,17	— 0,8		760,85	— 3,4		— 0,6	— 7,0	Beau...............	N. E.
17	760,85	+ 0,4		760,67	+ 2,5		760,48	+ 3,2		761,90	+ 3,1		+ 4,5	— 4,8	Couvert............	N.
18	764,27	+ 4,0		764,02	+ 4,6		763,69	+ 4,7		763,69	+ 4,8		+ 4,9	+ 2,8	Couvert............	O. N. O.
19	761,34	+ 4,6		760,51	+ 5,5		758,35	+ 6,3		757,09	+ 6,6		+ 7,2	+ 3,9	Couvert............	O.
20	757,17	+ 4,6		757,68	+ 4,8		757,84	+ 5,2		760,20	+ 0,6		+ 5,7	+ 4,0	Nuageux............	N. N. O.
21	757,85	+ 3,6		757,17	+ 5,6		756,89	+ 6,4		758,36	+ 5,0		+ 6,8	0,0	Couvert............	O.
22	756,65	+ 5,7		755,69	+ 7,3		754,71	+ 7,2		754,78	+ 5,2		+ 7,9	+ 4,9	Couvert............	O.
23	757,29	+ 1,2		757,89	+ 3,4		757,94	+ 5,4		759,96	+ 3,0		+ 5,8	+ 1,0	Couvert............	N. E.
24	762,50	— 1,2		762,80	— 0,8		762,76	— 0,8		764,46	— 1,8		— 0,5	— 1,8	Couvert............	N. N. E.
25	766,29	— 3,5		766,05	— 2,5		764,97	— 0,9		764,12	— 3,0		+ 0,1	— 3,8	Couvert............	N. N. O.
26	763,35	+ 3,2		763,54	+ 5,1		763,32	+ 7,2		765,19	+ 3,2		+ 8,0	— 2,8	Couvert............	N. O.
27	765,83	+ 4,2		765,46	+ 5,9		763,82	+ 6,4		762,95	+ 5,8		+ 6,8	+ 2,3	Couvert............	O. N. O.
28	759,76	+ 6,6		757,69	+ 7,5		755,12	+ 9,0		756,73	+ 6,2		+10,0	+ 6,0	Pluie...............	O. S. O.
29	757,84	+ 5,6		759,09	+ 7,1		759,06	+ 7,4		758,46	+ 6,0		+ 8,0	+ 5,2	Beau...............	N. O.
30	755,47	+ 9,8		756,52	+10,4		756,35	+ 9,7		753,02	+ 6,4		+11,0	+ 7,2	Couvert............	O. N. O. fort.
31	754,23	+ 4,1		753,78	+ 5,6		753,54	+ 5,3		753,75	+ 0,4		+ 6,3	+ 3,2	Nuageux............	O. N. O. tr.-v.
1	753,51	+ 4,5		753,32	+ 5,4		754,05	+ 5,6		755,46	+ 4,0		+ 6,5	+ 2,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	762,23	— 0,6		761,83	+ 0,9		761,25	+ 1,6		761,58	+ 0,2		+ 2,1	— 1,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,758
3	759,73	+ 3,6		759,61	+ 4,1		758,95	+ 5,7		759,25	+ 3,3		+ 6,4	+ 1,9	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,849
	758,53	+ 2,5		758,30	+ 3,5		758,11	+ 4,3		758,78	+ 2,5		+ 5,0	+ 0,9	... Moyenne du mois......	+ 2,9

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES DIFFÉRENTS BOIS, ET SUR LE RENDEMENT ANNUEL D'UN HECTARE DE FORÊTS ;

PAR M. EUGÈNE CHEVANDIER,

Sous-directeur de la manufacture des glaces de Cirey.

(Premier Mémoire, lu à l'Académie des Sciences le 22 janvier 1844.)

Les études forestières, pendant longtemps négligées en France, y ont pris, depuis 1824, un nouvel essor, par suite de l'établissement d'un enseignement forestier habilement dirigé.

Toutefois, chacun de leurs progrès rend plus évidente la nécessité d'éclairer par des recherches basées sur l'analyse élémentaire la discussion des faits matériels sur l'observation desquels ces études sont fondées, afin d'introduire des données plus certaines dans des comparaisons que le manque de précision de l'unité employée avait rendues jusqu'à présent fort difficiles et souvent même forcément inexactes.

En effet, cette unité, quoique définie mathématiquement dans ses dimensions extérieures comme stère, a besoin de l'être chimiquement pour être parfaitement connue, et tant qu'on n'aura pas déterminé le poids moyen et la composition élémentaire d'un stère de bois sec des différentes essences forestières, il sera impossible d'apprécier exactement les variations qui ont lieu dans l'accroissement annuel d'une forêt suivant le climat, l'exposition, la nature du sol, celle des essences qui le couvrent, suivant le mode d'aménagement et d'exploitation adopté.

En considérant les études forestières sous ce point de vue analytique, la première question qui se présente est donc

de reconnaître pour chaque essence, le poids du stère sec et sa composition élémentaire.

Puis viennent : la détermination du produit réel, c'est-à-dire du rendement moyen annuel d'un hectare de forêts en carbone, hydrogène, oxygène, azote et cendres; la comparaison de ce rendement annuel pour différentes forêts ou pour les forêts et les terrains exploités par l'agriculture; enfin, l'analyse des cendres qui, indépendamment de ce qu'elle peut avoir d'intéressant par elle-même, prendra une importance toute nouvelle lorsqu'on la comparera à celle du sol sur lequel le bois a été coupé, afin de chercher dans ce rapprochement quelques lumières tant sur l'influence qu'exerce la composition du sol sur la végétation que sur la nécessité des assolements en silviculture comme en agriculture, nécessité qui paraît bien démontrée.

Aidé des conseils, de l'appui bienveillant de M. Dumas, j'ai entrepris de traiter ces questions pour quelques cas particuliers, non que j'aie la prétention, dans une matière aussi difficile, d'arriver dès le début à une solution définitive, mais dans l'espoir d'ouvrir un sillon que des hommes spéciaux, plus heureux et plus habiles que moi, viendront ensuite féconder.

Mes expériences ont porté sur plus de 600 stères de chêne, hêtre, charme, bouleau, tremble, aune, saule, sapin et pin coupés pendant l'hiver dernier dans des terrains de grès vosgien, grès bigarré et muschelkalk et dans toutes les circonstances d'exposition ou de sol que me présentaient 4000 hectares de bois dont la direction m'est confiée.

Les calculs sur le rendement moyen annuel porteront sur des périodes variant de vingt-cinq à quatre-vingts ans, et comprendront environ 15000 hectares situés, à partir du Donon, sur le versant occidental des Vosges dans le grès vosgien, le grès bigarré et dans les terrains de muschelkalk et les marnes irisées qui viennent s'appuyer contre ces montagnes.

J'ai apporté dans ces recherches les soins les plus minutieux afin d'éviter les nombreuses chances d'erreur auxquelles le travail était exposé. Je ne puis toutefois le présenter à l'Académie que comme la constatation de quelques faits particuliers, isolés au milieu de ce grand ensemble de la végétation terrestre, et en exprimant le vœu de le voir suivi et contrôlé par des observations du même genre, soit dans nos contrées tempérées, afin de mieux apprécier encore l'influence du terrain et du mode de l'aménagement, soit dans les régions tropicales, où la végétation doit prendre un développement beaucoup plus rapide sous l'influence combinée de la chaleur et de l'humidité et où elle semble se rapprocher davantage de ce qu'elle paraît avoir été à l'époque de la formation houillère.

Peut-être la comparaison des résultats obtenus dans des circonstances si diverses pourra-t-elle ajouter aux considérations sur cette formation, développées dans le Mémoire publié par M. Adolphe Brongniart en novembre 1828, et dans l'explication géologique de la carte de France par MM. Dufrénoy et Élie de Beaumont, quelques données sur le temps relatif nécessaire pour la production des différentes couches de houille suivant leur épaisseur, ainsi que sur la rapidité plus ou moins grande avec laquelle les végétaux qui ont couvert à diverses époques une partie de la croûte terrestre ont pu purifier l'atmosphère de l'excès d'acide carbonique qui y était répandu. Dès aujourd'hui j'essayerai de démontrer qu'une futaie dans de bonnes conditions d'accroissement absorbe journellement, pendant la saison où la végétation est active, une portion très-considérable de l'acide carbonique contenu dans la couche d'air avec laquelle elle est en contact, et que la proportion du carbone absorbé, qui varie en sens inverse de la hauteur des arbres composant la forêt, peut devenir égale à la quantité contenue dans cette couche d'air ou même la dépasser.

Dans la suite de ce travail, je serai amené fréquemment

à des rapprochements de cette sorte, en me reportant surtout aux travaux sur l'agriculture des habiles chimistes qui ont ouvert depuis quelques années une voie nouvelle si féconde en découvertes pour la pratique et la science, et tracé ainsi la marche que la silviculture doit suivre à son tour. En effet, ces deux sciences ont trop de rapport pour ne pas réagir continuellement l'une sur l'autre; elles doivent s'appuyer et se contrôler dans l'observation des phénomènes de la nature, dans la recherche des lois générales de la végétation et de la physique du globe, pour porter ensuite dans l'enseignement pratique les lumières qu'elles y auront puisées.

L'Académie me pardonnera de m'être laissé entraîner à ces considérations générales, puisque c'est la nature même du sujet qui m'y a conduit; j'espère aussi qu'elle voudra bien apprécier le sentiment qui, m'empêchant de poursuivre une discussion qui exigerait une expérience et une science qui me manquent, me ramène à celle des éléments de mon travail.

Bien qu'il ne soit pas encore complet, je puis en donner les résultats pour deux parties de futaie de hêtre presque pures pendant des périodes de soixante-neuf et cinquante-huit années; et comme ce sont, dans les circonstances locales où je me suis placé, les seules forêts régulières sur le produit desquelles j'aie pu me procurer des documents positifs, elles m'ont semblé de nature à être séparées des autres et à former pour ainsi dire un chapitre d'introduction au travail plus étendu que j'aurai l'honneur de soumettre plus tard au jugement de l'Académie.

Toute la partie chimique de ces recherches a été faite sous les yeux de M. Dumas, qui a bien voulu mettre son laboratoire à ma disposition, et avec la collaboration de M. Melsens. Qu'il me soit permis de les remercier ici du concours si utile qu'ils m'ont prêté.

Ces deux futaies sont situées dans les bois de M. le baron de Klinglin, toutes deux sur un terrain de grès bigarré.

L'une, au canton des Fesches, comprend $40^{hect.}$,29 et se trouve sur un plateau dont le sol est une argile mêlée de sable assez fin, contenant beaucoup d'humus et assez humide.

L'autre, au canton du Sandwœch, comprend 16 hectares. Le sol est un sable un peu argileux, contenant assez d'humus et formant une espèce d'entonnoir exposé au nord.

Bien que ces forêts présentassent au moment des dernières exploitations des massifs assez réguliers, il paraît qu'elles étaient traitées autrefois en taillis composés, aménagés à trente-cinq ans, et que pour chacune d'elles la première coupe dont j'ai pu constater les produits a encore eu lieu d'après ce système. Il en résulte qu'en comptant la durée de la révolution et l'âge de la forêt d'après celui de cette coupe, et en considérant tous les produits qui en ont été extraits depuis comme étant dus à cette période, on commet pour ces derniers une légère erreur due aux réserves qui ont été laissées sur le sol de la coupe antérieure de taillis composé. Mais cette erreur est compensée, d'une part, parce que ces réserves ont empêché le développement des jeunes brins qui auraient pris leur place et seraient devenus de fort beaux arbres, et, d'ailleurs, par les enlèvements considérables de bois blancs qui ont eu lieu et dont il ne peut être tenu compte. En effet, presque toutes les exploitations ont été trop éloignées pour que les saules et une partie des trembles qui avaient crû dans les vides ne périssent pas successivement, et ils ont été abandonnés aux habitants du pays.

Le plateau des Fesches et le vallon du Sandwœch ont été coupés, ainsi qu'il vient d'être dit, le premier en 1809 et 1810, le second en 1817 et 1818.

Depuis, on a fait dans les Fesches, en 1834 et 1835, une coupe préparatoire sur toute l'étendue de la forêt; en 1842, une coupe définitive sur $15^{hect.}$,29; en 1843, une autre coupe définitive sur $19^{hect.}$,07, et il reste à couper, en 1844, $5^{h.}$,93.

Dans le Sandwœch on a fait, en 1829 et 1830, une coupe secondaire, et en 1840, une coupe définitive, en laissant toutefois un certain nombre de réserves, principalement en chêne.

Ainsi, en partant de l'exploitation antérieure à 1809 et qui avait eu lieu en 1774, on trouve pour les Fesches, de 1775 à 1843, une période de soixante-neuf ans.

En partant de l'exploitation antérieure à 1817 et qui avait eu lieu en 1782, on trouve pour le Sandwœch, de 1783 à 1840, une période de cinquante-huit ans.

La majeure partie des produits ont été en hêtre; peu de chêne et quelques bois blancs, tels que bouleaux, trembles ou saules.

M. le baron de Klinglin a eu l'obligeance de me communiquer ses registres, et j'y ai trouvé tous les renseignements nécessaires pour établir le produit pour chaque exploitation et par essence en bois de quartiers et bois de rondinage pour le hêtre et le chêne, et bois mêlés pour les bois blancs. En outre, j'ai réduit tous les menus branchages en fagots de $0^m,645$ de circonférence et $0^m,906$ de longueur.

Enfin, j'ai fait compter avec le plus grand soin les bois restant encore sur pied, en ayant soin toutefois de ne pas comprendre dans ce comptage le jeune recru.

J'ai réuni tous ces chiffres en deux tableaux donnant, coupe par coupe (voyez les tableaux n^os^ I et II, pages 159 et 160), le nombre de stères et de fagots enlevés de la forêt.

Le nombre total des stères a été pour les Fesches de.................................... 25645

et celui des fagots de.................. 239521

Ce qui donne pour l'accroissement moyen annuel sur un hectare........................ $9^{st},224$

et................................ 86 fag.

Le nombre total des stères a été pour le Sandwœch de.................................. 8925.

et celui des fagots de.................... 105940

Ce qui donne pour l'accroissement moyen annuel sur un hectare.......................... $9^{st},617$

et.. 114 fag.

Il résulte d'expériences que j'ai faites avec le plus grand soin sur le poids du stère des différentes essences de bois percrues dans le grès bigarré, qu'un stère de bois de quartier de hêtre parfaitement sec.......... pèse 374 kil.

1 stère de rondinage de hêtre mêlé de branches et de brins pèse sec.................. 304

1 stère de quartier de chêne sec........... 366

1 stère de rondinage de chêne (les branches seulement) sec............................ 270

1 stère de quartiers et rondins mêlés, moitié bouleau et moitié tremble sec............... 294

1 stère de rondinage, moitié brins de bouleau et moitié de saule sec...................... 311

J'ai trouvé de même que le poids moyen de 100 fagots mêlés, mais où le hêtre dominait, et parfaitement secs, était d'environ........... 300

Je ne crois pas devoir rapporter ici les détails de ces expériences dans lesquelles les poids du stère ou du cent de fagots parfaitement secs ont été déterminés au moyen d'échantillons réduits en poudre, chauffés à plusieurs reprises à 140 degrés, et placés dans le vide sec jusqu'à ce qu'ils ne présentassent plus de pertes sensibles. Lorsque je pourrai soumettre à l'Académie mon travail complet sur la définition chimique du stère des différentes essences et dans différents terrains, toutes ces expériences et les tableaux qui les résument formeront un ensemble qui justifiera les chiffres que j'avance aujourd'hui.

En se reportant au tableau qui donne pour les Fesches et le Sandwœch la production totale et l'accroissement moyen

annuel, on trouvera, à côté de chaque colonne contenant le nombre de stères ou de fagots coupés, une autre colonne dans laquelle est placé en regard le poids de ces stères ou fagots calculé au moyen des chiffres qui précèdent.

Le nombre total de kilogrammes de bois sec produits étant ainsi déterminé, il me restait à en trouver la composition élémentaire.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été fait par la méthode ordinaire; celui de l'azote, par le procédé de M. Dumas, en ayant soin, avant et après la combustion, de produire des dégagements d'acide carbonique assez abondants pour balayer parfaitement l'appareil et avoir un gaz entièrement absorbable par la potasse.

Lors de mes premières analyses, je n'opérais point sur des matières préalablement desséchées. Je ne me proposais que de déterminer la quantité de carbone, d'hydrogène libre et d'azote, et pour y parvenir j'analysais les bois humides et peu de temps après qu'ils avaient été coupés. Je remarquai bientôt une variation constante et progressive dans les proportions de l'hydrogène et du carbone pour des échantillons de même essence dont j'avais préparé une série à l'avance en renfermant les sciures dans de petits tubes bouchés, et ne tardai pas à m'apercevoir que cette perturbation était due à une fermentation alcoolique, facile à reconnaître, mais que la trop petite quantité de matière fermentée ne permettait pas de constater autrement que par l'odorat.

Cette fermentation, du reste, s'expliquait parfaitement par la présence simultanée dans le bois d'une matière sucrée et d'une matière azotée pouvant remplir l'office de ferment.

Depuis, j'ai voulu lui donner la sanction de l'expérience en grand; j'ai fait recueillir dans une scierie, où les arbres sont débités peu après leur sortie de la forêt, des sciures de hêtre, de charme et de chêne écorcé afin d'éviter l'action

du tanin, et en ai placé quelques tonneaux dans une cave un peu chaude. Au bout de trois semaines la fermentation alcoolique s'est développée; après lui avoir laissé un libre cours, j'ai ajouté de l'eau à la matière fermentée et l'ai distillée à un feu doux. J'ai obtenu ainsi, après plusieurs rectifications, une petite quantité d'une liqueur incolore d'une odeur alcoolique assez forte, dont les caractères ont besoin d'être étudiés, mais dont la production spontanée est, à elle seule, une nouvelle démonstration de l'existence d'une certaine quantité de matière sucrée dans le bois.

Bois de hêtre.

Le nombre d'échantillons de hêtre soumis à l'analyse a été de cinq, tous provenant du grès bigarré, un de la coupe des Fesches, un de la coupe du Sandwœch; trois ont été pris dans le bois de quartier, un dans les branchages, et le cinquième dans de jeunes brins.

Chacun de ces échantillons a été scié transversalement, de manière à ce que la sciure présentât des quantités d'écorce, d'aubier, etc., proportionnelles à celles qui existaient dans les bois auxquels appartenait l'échantillon.

Ces sciures ont été préalablement chauffées à 140 degrés à plusieurs reprises, et placées dans le vide sec jusqu'à ce qu'elles ne présentassent plus aucune perte.

Premier échantillon de hêtre. — Cet échantillon appartenait à un hêtre de soixante-dix ans, et était composé de trois bûchettes prises à la base, au milieu et au sommet de la tige.

Le même soin a été apporté dans le choix de tous les autres échantillons de bois dont il sera parlé dans ce Mémoire, et qui ont tous été composés de même de trois bûchettes représentant, autant que possible, l'état moyen de l'arbre ou du morceau à analyser.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0086 de cendres.

I. 0,732 de matière sèche ont donné 1,323 d'acide carbonique et 0,391 d'eau.

II. $0^{gr},391$ de matière sèche ont donné 0,712 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

$0^{gr},818$ de matière sèche ont donné $6^{c.c.},5$ d'azote humide à 24 degrés et à $0^{m},771$.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	49,29	49,65	soit, les cendres déduites,	49,71	50,08
Hydrogène.	5,92	6,24		5,98	6,29
Oxygène...	43,06	42,38		43,43	42,75
Azote.....	0,87	0,87		0,88	0,88
Cendres...	0,86	0,86		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Deuxième échantillon de hêtre. — Cet échantillon appartenait à un hêtre de cinquante-huit ans provenant de la coupe du Sandwœch.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,01 de cendres.

0,564 ont donné 1,023 d'acide carbonique et 0,303 d'eau.

0,698 ont donné 7 centimètres cubes d'azote humide à 11 degrés et à $0^{m},770$.

Carbone...	49,46	soit, les cendres déduites,	49,96
Hydrogène.	5,96		6,02
Oxygène...	42,36		42,79
Azote.....	1,22		1,23
Cendres...	1,00		"
	100,00		100,00

Troisième échantillon de hêtre. — Cet échantillon appartenait à un hêtre de soixante-neuf ans provenant de la coupe des Fesches.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0088 de cendres.

1,200 ont donné 2,17 d'acide carbonique et 0,647 d'eau.

0,650 ont donné 6 centimètres cubes d'azote humide à 9 degrés et à $0^{m},758$.

Carbone...	49,31	soit, les cendres déduites,	49,75
Hydrogène.	5,98		6,04
Oxygène...	42,72		43,09
Azote......	1,11		1,12
Cendres...	0,88		"
	100,00		100,00

Quatrième échantillon de hêtre. — Cet échantillon provenait de branches.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0215 de cendres.

0,4085 ont donné 0,740 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

0,662 ont donné 4 centimètres cubes d'azote humide à 12 degrés et à 0^{m},770.

Carbone...	49,39	soit, les cendres déduites,	50,49
Hydrogène.	5,97		6,11
Oxygène...	41,75		42,64
Azote.....	0,74		0,76
Cendres...	2,15		"
	100,00		100,00

Cinquième échantillon de hêtre. — Cet échantillon provenait de jeunes brins.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0129 de cendres.

I. 0,680 ont donné 1,224 d'acide carbonique et 0,368 d'eau.

II. 0,545 ont donné 0,977 d'acide carbonique et 0,298 d'eau.

0,685 ont donné $3^{c.c.}$,8 d'azote humide à 11 degrés et à 0^{m},770.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	49,09	48,88	soit, les cendres déduites,	49,73	49,52
Hydrogène.	6,01	6,07		6,09	6,15
Oxygène...	42,92	43,11		43,51	43,66
Azote......	0,65	0,65		0,67	0,67
Cendres...	1,29	1,29		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Bois de chêne.

Trois échantillons de bois de chêne provenant du grès bigarré ont été soumis à l'analyse.

Le premier appartenait à un arbre de cent vingt ans, le deuxième a été pris dans des branches, et le troisième dans de jeunes brins.

Premier échantillon de chêne.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0243 de cendres.

0,544 ont donné 0,992 d'acide carbonique et 0,288 d'eau.

0,706 ont donné 6 centimètres cubes d'azote humide à 13 degrés et à 0^{m},770.

Carbone...	49,73	soit, les cendres déduites,	50,97
Hydrogène.	5,87		6,02
Oxygène...	40,95		41,96
Azote......	1,02		1,05
Cendres...	2,43		"
	100,00		100,00

Deuxième échantillon de chêne.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0203 de cendres.

I. 0,597 ont donné 1,103 d'acide carbonique et 0,322 d'eau.

II. 1,133 ont donné 2,060 d'acide carbonique et 0,590 d'eau.

0,962 ont donné 10$^{c.c.}$,3 d'azote humide à 17 degrés et à 0^{m},768.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	50,38	49,58	soit, les cendres déduites,	51,42	50,61
Hydrogène.	5,99	5,78		6,11	5,90
Oxygène...	40,37	41,38		41,21	42,23
Azote......	1,23	1,23		1,26	1,26
Cendres...	2,03	2,03		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Troisième échantillon de chêne.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0168 de cendres.

I. 0,994 ont donné 1,797 d'acide carbonique et 0,533 d'eau.

II. 0,975 ont donné 1,760 d'acide carbonique et 0,527 d'eau.

0,762 ont donné 9$^{c.c.}$,4 d'azote humide à 10 degrés et à 0^{m},770.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	49,30	49,22	soit, les cendres déduites,	50,14	50,04
Hydrogène.	5,95	6,00		6,05	6,10
Oxygène...	41,57	41,60		42,29	42,34
Azote......	1,50	1,50		1,52	1,52
Cendres...	1,68	1,68		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Bois de bouleau.

Trois échantillons de bois de bouleau provenant du grès bigarré ont été soumis à l'analyse.

Le premier appartenait à un arbre de soixante ans, le deuxième a été pris dans les branches, et le troisième dans de jeunes brins.

Premier échantillon de bouleau.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0071 de cendres.
I. 0,616 ont donné 1,137 d'acide carbonique et 0,345 d'eau.
II. 0,925 ont donné 1,701 d'acide carbonique et 0,510 d'eau.
0,619 ont donné 5c c.,2 d'azote humide à 10 degrés et à 0m,769.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	50,33	50,14	soit, les cendres déduites,	50,66	50,53
Hydrogène.	6,21	6,11		6,26	6,17
Oxygène...	41,73	42,02		42,05	42,27
Azote......	1,02	1,02		1,03	1,03
Cendres...	0,71	0,71		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Deuxième échantillon de bouleau.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0103 de cendres.
1,014 ont donné 1,870 d'acide carbonique et 0,569 d'eau.
0,425 ont donné 5 centimètres cubes d'azote humide à 11 degrés et à 0m,768.

Carbone...	50,29	soit, les cendres déduites,	50,79
Hydrogène.	6,23		6,29
Oxygène...	41,02		41,48
Azote	1,43		1,44
Cendres ...	1,03		"
	100,00		100,00

Troisième échantillon de bouleau.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0060 de cendres.
1,018 ont donné 1,871 d'acide carbonique et 0,566 d'eau.
0,691 ont donné 5 centimètres cubes d'azote humide à 8 degrés et à 0m,766.

Carbone...	50,12	soit, les cendres déduites,	50,48
Hydrogène.	6,17		6,20
Oxygène...	42,23		42,43
Azote	0,88		0,89
Cendres ...	0,60		"
	100,00		100,00

Bois de tremble.

Il ne m'a pas paru nécessaire d'analyser plus d'un échantillon de tremble, puisque pour cette essence les plus gros

branchages et les bûches provenant des tiges ne sont pas séparés au moment de l'exploitation. Celui que j'ai choisi appartenait à un arbre de vingt-cinq ans, et les trois bûchettes dont il était composé représentaient la composition moyenne de l'arbre et de ses plus grosses branches.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0186 de cendres.
I. 0,765 ont donné 1,391 d'acide carbonique et 0,427 d'eau.
II. 0,300 ont donné 0,542 d'acide carbonique et 0,167 d'eau.
III. 0,549 ont donné 0,992 d'acide carbonique et 0,308 d'eau.
0,551 ont donné $4^{c.c.},4$ d'azote humide à 11 degrés et à $0^m,766$.

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Carbone...	49,58	49,26	49,27	soit, les cend. d.,	50,52	50,20	50,21
Hydrogène.	6,20	6,18	6,23		6,31	6,29	6,35
Oxygène...	41,40	41,74	41,68		42,19	42,53	42,46
Azote.....	0,96	0,96	0,96		0,98	0,98	0,98
Cendres...	1,86	1,86	1,86		"	"	"
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

Bois de saule.

De même que pour le tremble, un seul échantillon provenant d'un brin de vingt ans a été soumis à l'analyse.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0367 de cendres.
I. 0,338 ont donné 0,617 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.
II. 0,532 ont donné 0,974 d'acide carbonique et 0,291 d'eau.
0,532 ont donné $4^{c.c.},2$ d'azote humide à 11 degrés et à $0^m,762$.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	49,78	49,93	soit, les cendres déduites,	51,68	51,83
Hydrogène.	5,85	6,07		6,07	6,30
Oxygène...	39,75	39,38		41,27	40,89
Azote	0,95	0,95		0,98	0,98
Cendres...	3,67	3,67		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

En comparant entre eux les résultats précédents pour les divers échantillons d'une même essence, on voit qu'ils sont à très-peu de chose près constants, les cendres exceptées. Les différences qu'ils présentent rentrent dans les limites des erreurs d'analyses, ou des inégalités qui ont pu avoir lieu dans les mélanges des sciures.

J'ai donc réuni toutes les analyses relatives à une même essence, et adopté la moyenne comme en représentant la composition élémentaire.

Composition du hêtre (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Moyenne.
Carbone....	49,71	50,08	49,96	49,75	50,49	49,73	49,52	49,89
Hydrogène..	5,98	6,29	6,02	6,04	6,11	6,09	6,15	6,07
Oxygène....	43,43	42,75	42,79	43,09	42,64	43,51	43,66	43,11
Azote.......	0,88	0,88	1,23	1,12	0,76	0,67	0,67	0,93
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0124 de cendres.

Composition du chêne (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Carbone....	50,97	51,42	50,61	50,14	50,04	50,64
Hydrogène..	6,02	6,11	5,90	6,05	6,10	6,03
Oxygène....	41,96	41,21	42,23	42,29	42,34	42,05
Azote......	1,05	1,26	1,26	1,52	1,52	1,28
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0205 de cendres.

Composition du bouleau (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone ...	50,66	50,53	50,79	50,48	50,61
Hydrogène..	6,26	6,17	6,29	6,20	6,23
Oxygène....	42,05	42,27	41,48	42,43	42,04
Azote......	1,03	1,03	1,44	0,89	1,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0078 de cendres.

Composition du tremble (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone....	50,52	50,20	50,21	50,31
Hydrogène..	6,31	6,29	6,35	6,32
Oxygène....	42,19	42,53	42,46	42,39
Azote......	0,98	0,98	0,98	0,98
	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0186 de cendres.

Composition du saule (les cendres déduites).

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	51,68	51,83	51,75
Hydrogène..	6,07	6,30	6,19
Oxygène....	41,27	40,89	41,08
Azote......	0,98	0,98	0,98
	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0367 de cendres.

Analyse des menus brins et branchages composant les fagots.

Pour les analyses des fagots, on a choisi pour chaque échantillon un nombre de brins suffisant pour en représenter la composition moyenne; tous ces brins provenaient du grès bigarré et ont été, comme les échantillons des bois, sciés transversalement et les sciures chauffées avant l'analyse et à plusieurs reprises, à 140 degrés, puis placées dans le vide sec jusqu'à ce qu'elles ne présentassent plus aucune perte.

Fagots de hêtre. — Quatre échantillons ont été soumis à l'analyse : le premier appartenant à de jeunes tiges de vingt-cinq à trente ans, le deuxième et le troisième provenant de branches d'arbres de soixante-dix à quatre-vingts ans, et le quatrième d'un arbre de cent vingt ans.

Premier échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,015 de cendres.
0,654 ont donné 1,208 d'acide carbonique et 0,366 d'eau.
$0^{gr},715$ de matière sèche ont donné $4^{c.c.},6$ d'azote humide à 12 degrés et à $0^{m},775$.

Carbone...	50,37	soit, les cendres déduites,	51,15
Hydrogène.	6,21		6,31
Oxygène...	41,14		41,74
Azote.....	0,78		0,80
Cendres...	1,50		"
	100,00		100,00

Deuxième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0194 de cendres.

0,0539 ont donné 0,994 d'acide carbonique et 0,293 d'eau.
0,656 ont donné $6^{c.c.}$,6 d'azote humide à 11 degrés et à 0^m,773.

Carbone...	50,29	soit, les cendres déduites,	51,24
Hydrogène.	6,03		6,15
Oxygène...	40,51		41,35
Azote......	1,23		1,26
Cendres....	1,94		"
	100,00		100,00

Troisième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0171 de cendres.

0,510 ont donné 0,938 d'acide carbonique et 0,281 d'eau.
0,840 ont donné $6^{c.c.}$,5 d'azote humide à 9 degrés et à 0^m,773.

Carbone...	50,15	soit, les cendres déduites,	51,06
Hydrogène.	6,12		6,22
Oxygène...	41,07		41,75
Azote	0,95		0,97
Cendres ...	1,71		"
	100,00		100,00

Quatrième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0193 de cendres.

0,357 ont donné 0,653 d'acide carbonique et 0,197 d'eau.
0,758 ont donné $7^{c.c.}$,8 d'azote humide à 11 degrés et à 0^m,775.

Carbone...	49,88	soit, les cendres déduites,	50,88
Hydrogène.	6,12		6,25
Oxygène...	40,82		41,60
Azote	1,25		1,27
Cendres...	1,93		"
	100,00		100,00

Fagots de chêne. — Quatre échantillons ont été soumis à l'analyse : le premier appartenant à des brins de trente ans, le deuxième provenant des branches d'un arbre de cinquante ans, le troisième d'un arbre de soixante-dix ans, et le quatrième d'un arbre de cent trente ans.

Premier échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0145 de cendres.

0,544 ont donné 0,999 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

0,692 ont donné $5^{c.c.}$,4 d'azote humide à 12 degrés et à 0^{m},774.

Carbone...	50,08	soit, les cendres déduites,	50,82
Hydrogène.	6,14		6,23
Oxygène...	41,38		41,98
Azote.....	0,95		0,97
Cendres...	1,45		"
	100,00		100,00

Deuxième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0156 de cendres.

0,568 ont donné 1,040 d'acide carbonique; eau perdue.

0,715 ont donné $5^{c.c}$,7 d'azote humide à 10 degrés et à 0^{m},774.

Carbone...	49,93	soit, les cendres déduites,	50,73
Azote.....	0,97		0,99
Cendres...	1,56		"

Troisième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,021 de cendres.

0,463 ont donné 0,846 d'acide carbonique et 0,251 d'eau.

0,640 ont donné $5^{c.c.}$,2 d'azote humide à 9 degrés et à 0^{m},772.

Carbone...	49,83	soit, les cendres déduites,	50,93
Hydrogène.	6,02		6,15
Oxygène...	41,06		41,91
Azote......	0,99		1,01
Cendres...	2,10		"
	100,00		100,00

Quatrième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0216 de cendres.

0,459 ont donné 0,841 d'acide carbonique et 0,247 d'eau.

0,636 ont donné $5^{c.c.}$,5 d'azote humide à 11 degrés et à 0^{m},774.

Carbone...	49,96	soit, les cendres déduites,	51,08
Hydrogène.	5,97		6,10
Oxygène...	40,85		41,74
Azote......	1,06		1,08
Cendres....	2,16		"
	100,00		100,00

Fagots de bouleau. — Trois échantillons ont été soumis à l'analyse : le premier appartenant à des brins de trente ans, le deuxième à des brins de trente-cinq ans, et le troisième provenant de branches d'arbres de cinquante à soixante-dix ans.

Premier échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0116 de cendres.

0,392 ont donné 0,741 d'acide carbonique et 0,221 d'eau.

0,776 ont donné $7^{c.c.}$,5 d'azote humide à 11 degrés et à 0^{m},770.

Carbone...	51,55	soit, les cendres déduites,	52,21
Hydrogène.	6,26		6,36
Oxygène...	39,86		40,24
Azote.....	1,17		1,19
Cendres ..	1,16		"
	100,00		100,00

Deuxième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0154 de cendres.

0,283 ont donné 0,528 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

0,908 ont donné $8^{c.c.}$,4 d'azote humide à 14 degrés et à 0^{m},771.

Carbone...	50,88	soit, les cendres déduites,	51,61
Hydrogène.	6,23		6,32
Oxygène...	40,25		40,95
Azote......	1,10		1,12
Cendres....	1,54		"
	100,00		100,00

Troisième échantillon.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0126 de cendres.

0,5705 ont donné 1,073 d'acide carbonique et 0,317 d'eau.

0,738 ont donné $5^{c.c}$,3 à 11 degrés et à 0^{m},771.

Carbone...	51,29	soit, les cendres déduites,	51,97
Hydrogène.	6,17		6,25
Oxygène...	40,41		40,89
Azote.....	0,87		0,89
Cendres...	1,26		"
	100,00		100,00

Fagots de tremble. — De même que pour les bois en bûches, un seul échantillon a été soumis à l'analyse ; il provenait des branches de tiges de vingt-cinq ans.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0298 de cendres.

I. 0,408 ont donné 0,742 d'acide carbonique et 0,228 d'eau.
II. 0,894 ont donné 1,620 d'acide carbonique et 0,482 d'eau.

0,610 ont donné $5^{c.c.}$,2 d'azote humide à 12 degrés et à 0^{m},770.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	49,59	49,41	soit, les cendres déduites,	51,09	50,95
Hydrogène.	6,20	5,98		6,39	6,17
Oxygène...	40,23	40,63		41,47	41,83
Azote.....	1,00	1,00		1,05	1,05
Cendres...	2,98	2,98		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

Fagots de saule. — Un seul échantillon, provenant des branches de brins de vingt ans, a de même été soumis à l'analyse.

1 gramme de matière sèche a laissé 0,0457 de cendres.

I. 0,598 ont donné 1,127 d'acide carbonique et 0,332 d'eau.
II. 0,297 ont donné 0,563 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

0,605 ont donné 7 cent. cubes d'azote humide à 9 degrés et à 0^{m},766.

	I.	II.		I.	II.
Carbone...	51,39	51,69	soit, les cendres déduites,	53,82	54,25
Hydrogène.	6,18	6,35		6,45	6,67
Oxygène...	36,45	35,98		38,25	37,60
Azote.....	1,41	1,41		1,48	1,48
Cendres...	4,57	4,57		"	"
	100,00	100,00		100,00	100,00

En comparant entre eux les résultats précédents pour les divers échantillons d'une même essence, on voit que, de même que pour les analyses des bois de bûches et de rondins, ils sont, à très-peu de chose près, constants.

J'ai donc, de même aussi, réuni pour les fagots toutes les analyses relatives à une même essence, et adopté la moyenne comme en représentant la composition élémentaire.

Composition des fagots de hêtre (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone...	51,15	51,24	51,06	50,88	51,08
Hydrogène.	6,31	6,15	6,22	6,25	6,23
Oxygène...	41,74	41,35	41,75	41,60	41,61
Azote.....	0,80	1,26	0,97	1,27	1,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0177 de cendres.

Composition des fagots de chêne (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone...	50,82	50,73	50,93	51,08	50,89
Hydrogène.	6,23	"	6,15	6,10	6,16
Oxygène...	41,98	"	41,91	41,74	41,94
Azote.....	0,97	0,99	1,01	1,08	1,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0182 de cendres.

Composition des fagots de bouleau (les cendres déduites).

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone...	52,21	51,61	51,97	51,93
Hydrogène.	6,36	6,32	6,25	6,31
Oxygène...	40,24	40,95	40,89	40,69
Azote.....	1,19	1,12	0,89	1,07
	100,00	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0132 de cendres.

Composition des fagots de tremble (les cendres déduites).

	I.	II.	Moyenne.
Carbone...	51,09	50,95	51,02
Hydrogène.	6,39	6,17	6,28
Oxygène...	41,47	41,83	41,65
Azote.....	1,05	1,05	1,05
	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0298 de cendres.

Composition des fagots de saule (les cendres déduites).

	I.	II.	Moyenne.
Carbone...	53,82	54,25	54,03
Hydrogène.	6,45	6,67	6,56
Oxygène...	38,25	37,60	37,93
Azote......	1,48	1,48	1,48
	100,00	100,00	100,00

En moyenne, 1 de matière sèche a laissé 0,0457 de cendres.

J'ai réuni en deux tableaux (*voyez* les tableaux n°s III et IV, pages 161 et 162), l'un pour les Fesches, l'autre pour le Sandwœch, et en séparant chaque essence, les poids de bois sec produit pendant toute la durée de la révolution, et ai porté en regard ceux du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et des cendres.

Pour les fagots dont je n'ai pu constater la proportion pour chaque essence, mais qui étaient en majeure partie composés de hêtre, j'ai admis comme moyenne que 1 de matière sèche contenait 0^{gr},02 de cendres, et que, dans la matière privée de cendres, il y avait

Carbone...	51,00
Hydrogène.	6,20
Oxygène...	41,80
Azote	1,00
	100,00

Ces chiffres m'ont paru suffisamment exacts, d'autant plus que le poids des fagots secs n'est que de 1036383 kilogrammes sur un poids total de 13367672 kilogrammes, ou de 8 pour 100 environ.

Les quantités variables des cendres correspondantes aux divers échantillons de bois analysés font assez voir que cet élément de la composition des bois est soumis à des influences individuelles dépendant sans doute de la nature du sol et de celle des eaux qui abreuvent les racines. L'Académie comprendra que les questions qui se rattachent à cet objet important devront faire le sujet d'un Mémoire spécial où j'examinerai non-seulement la proportion des cendres, mais aussi la nature des sels qui les forment, les rapports qu'ils observent entre eux, et les connexions qui existent entre ces corps et la composition chimique du terrain dans lequel les bois ont poussé, et des eaux qui ont favorisé leur végétation.

Le poids total du carbone produit a été, pour les Fesches, de 4877179 kil.
Celui de l'hydrogène.......... 592891
Celui de l'oxygène.......... 4189321
Celui de l'azote.......... 92890
Celui des cendres.......... 131848

Le poids total du carbone produit a été, pour le Sandwœch, de 1720325
Celui de l'hydrogène.......... 208860
Celui de l'oxygène.......... 1471684
Celui de l'azote.......... 33547
Celui des cendres.......... 49127

La production annuelle par hectare a été

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres.
Pour les Fesches.....	1754k	213k	1507	33	48
Pour le Sandwœch....	1854	225	1586	36	53

Il est évident que ces poids représentent les quantités de carbone, hydrogène, oxygène et azote qui ont été empruntées par la forêt à l'atmosphère, car aucun élément étranger n'est intervenu, et les feuilles qui entretiennent la fertilité du sol sont elles-mêmes un produit de la forêt.

En comparant ces résultats à ceux donnés par M. Boussingault dans son Mémoire sur la valeur relative des assolements, on trouve que la culture forestière, dans les conditions où elle vient d'être étudiée, est une des plus productives; celle des topinambours seule donne des chiffres plus élevés, ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant, où sont placés en regard des produits moyens annuels de la forêt, ceux de 1 hectare de topinambours et de 1 hectare cultivé d'après l'assolement usité à Hohenheim, le plus avantageux de tous.

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres.
Topinambours....	6310	785	6780	43	841
Forêt....................	1804	219	1546	34	50
Assolement de Hohenheim..	1097	126	1043	18	438

Sans donner à ces rapprochements une importance exagérée, je crois qu'ils peuvent être fort utiles, et doivent être variés autant que la nature des choses le permet, précisément parce qu'ils font découvrir des rapports suscep-

tibles d'être vérifiés par une expérience directe et contrôlés par la pratique.

Hydrogène. — La proportion d'hydrogène libre constatée par mes analyses est de 26 kilogrammes pour la production annuelle d'un hectare. Cette proportion est si considérable et elle s'est montrée si uniforme, que je dois regarder comme un fait certain que l'eau est décomposée dans la végétation des forêts. Preuve inutile, sans doute, mais preuve nouvelle de cette décomposition de l'eau dans la végétation bien démontrée par M. Boussingault.

Azote. — La production de 34 kilogrammes d'azote par hectare de forêt semble énorme lorsqu'on se rappelle que, d'après les travaux de M. Boussingault, elle est, suivant les divers assolements, comprise entre 3 et 18 kilogrammes pour les cultures herbacées; aussi n'est-il pas sans quelque intérêt de faire ressortir ici :

1°. Que l'azote, que j'ai trouvé dans tous les bois, s'y trouve à l'état de matières azotées neutres;

2°. Que ces matières en renferment $\frac{1}{6}$ de leur poids;

3°. Qu'en conséquence, les divers bois que j'ai étudiés contiennent de 6 à 10 pour 100 de matières azotées neutres identiques avec l'albumine et la fibrine.

Toutes les substances azotées que les bois renferment sont donc nutritives, sauf quelques cas spéciaux. Il en résulte que, si on parvenait à rendre le tissu cellulaire digestible lui-même, on aurait dans le bois ordinaire un aliment comparable au riz qui n'en diffère qu'en ce que la cellulose y est représentée par de l'amidon.

C'est sans doute la matière azotée qui, en servant à la nourriture des insectes destructeurs du bois, rend son altération si facile et quelquefois si prompte. C'est donc à la modifier de manière à la rendre délétère ou indigeste pour ces animaux, que doivent tendre tous les procédés tentés pour assurer la conservation des bois.

Carbone. — Le carbone produit par la forêt s'élève, en

moyenne, à 1800 kilogrammes par hectare et par année. En comparant cette quantité à celle contenue dans un prisme d'air dont cet hectare serait la base, et qui s'élèverait jusqu'aux limites de l'atmosphère, on trouve que ces deux quantités sont entre elles dans le rapport de 1 à 9.

En effet (voir pour le détail des calculs la note A, p. 158), ce prisme contient 16900 kilogrammes de carbone; et la moyenne de celui fixé par 1 hectare étant 1800 kilogrammes, on a

$$\frac{16900}{1800} = 9,39.$$

Il en résulte que si toute la surface du globe était couverte d'une végétation égale à celle de ces deux forêts, et que l'acide carbonique absorbé par elle ne se renouvelât point, au bout de neuf années, l'air en serait entièrement dépouillé.

Bien que ce résultat soit complétement hypothétique, il montre cependant avec quelle rapidité l'atmosphère a dû se purifier par l'effet de la végétation aux époques antérieures aux dépôts houillers, alors que probablement la plus grande partie du carbone enfoui aujourd'hui dans les entrailles de la terre y était encore répandu sous forme d'acide carbonique, et que l'absence de la vie animale rendait la reproduction de ce dernier presque nulle.

Dans ces forêts, la végétation commence vers la fin d'avril pour s'arrêter vers la fin de septembre, quand les feuilles commencent à jaunir et à tomber. On ne peut donc compter au plus que cinq mois, soit cent cinquante jours de végétation. Pendant cette période, l'absorption de carbone qui aura lieu chaque jour entre le lever et le coucher du soleil sera, en moyenne, de

$$\frac{1800}{150} = 12 \text{ kilogrammes.}$$

Si on suppose maintenant un prisme d'air ayant même



base et même hauteur que les arbres, soit 1 hectare de base et 20 mètres de hauteur, la quantité de carbone contenue dans ce prisme, en en déduisant $\frac{1}{4}$ pour l'espace occupé par les arbres, sera de 32 kilogr. Si donc le prisme d'air qui enveloppe la forêt restait immobile pendant toute une journée, il perdrait les $\frac{12}{32}$ ou environ les $\frac{2}{5}$ de son acide carbonique.

On voit par le calcul précédent combien il est important, pour activer la végétation des forêts, d'y faciliter la circulation de l'air, afin que par un renouvellement constant il présente toujours aux arbres une richesse aussi grande que possible en acide carbonique.

C'est aussi ce que démontre l'expérience.

Il résulte encore de ce calcul qu'en supposant un accroissement constant aux différents âges, et toutes choses égales d'ailleurs, la quantité proportionnelle d'acide carbonique enlevée à l'air sera en raison inverse de la hauteur des arbres; c'est-à-dire que si la forêt n'avait eu que 10 mètres de hauteur, son accroissement eût nécessité un épuisement deux fois plus fort d'acide carbonique. En prenant des hauteurs moindres, on arriverait au point où l'absorption en carbone est égale ou même supérieure à la quantité contenue dans le prisme enveloppant.

C'est ce qui explique pourquoi l'accroissement annuel augmente en général avec l'âge, tant que la limite convenable pour la végétation n'est pas dépassée; mais on peut aussi en conclure que, par des éclaircies fréquentes et convenablement ménagées pendant la jeunesse des forêts, on compenserait en grande partie cette différence.

J'ai fait voir tout à l'heure que chaque hectare des futaies de hêtre, qui ont servi de base à ce travail, fixe par jour environ 12 kilogrammes de charbon exportable, et qu'en supposant cent cinquante jours d'activité à la végétation, on représente ainsi la moyenne annuelle de 1800 kilogrammes. Si l'on voulait passer de ce fait à des considérations relatives

aux phénomènes qui se sont produits dans les forêts équatoriales, il faudrait tenir compte de quatre circonstances essentielles, savoir :

1°. L'intensité de la lumière et la durée de la végétation qui doit embrasser les trois cent soixante-cinq jours de l'année ;

2°. L'élévation de la température qui établit des courants d'air plus rapides et par suite un renouvellement plus fréquent de l'acide carbonique qui peut se décomposer ;

3°. La présence d'une rosée plus abondante qui entretient une humidité permanente ;

4°. Enfin, et selon la belle remarque de M. Boussingault, l'intervention habituelle des pluies orageuses chargées d'acide nitrique et d'ammoniaque si favorables à la végétation et dues à ces orages qui grondent d'une manière permanente dans la zone équatoriale.

De tout cet ensemble de considérations il résulte inévitablement que, pour juger de la rapidité de la formation du terrain houiller, les bases que peuvent fournir les forêts de nos climats donnent une durée maximum qui peut être vingt fois et cent fois même au-dessus de la réalité. En les résumant j'ai cherché à établir de quel intérêt il serait pour l'histoire du globe de déterminer à quel point les forêts tropicales diffèrent des nôtres par leur rendement moyen annuel. Espérons que dans les régions de l'Amérique quelque observateur pourra combler cette lacune.

Les données qui suivent pourront lui servir de terme de comparaison.

Dans une Note insérée au tome XV des *Comptes rendus des séances de l'Académie*, M. Élie de Beaumont a démontré, par le calcul de l'épaisseur de la couche de houille correspondante à une superficie de forêt donnée, que l'hypothèse la plus probable pour la formation de ces couches était celle qui leur attribue une origine analogue à celle des tourbières.

J'ai cherché à appliquer à son calcul les données nouvelles résultant de mon travail, et, quoiqu'un peu différentes de celles dont est parti M. Élie de Beaumont, elles donnent un résultat tout à fait concordant avec le sien.

Ainsi (voir pour le détail des calculs la Note B, p. 158) le poids du bois sec par hectare a été pour les Fesches de.......................... 245324 kilogrammes,
correspondants pour la quantité de carbone à.................... 144308 kil. de houil.
soit.......................... 111 mètres cubes,
qui pourraient former sur la surface une couche continue de........ 0^{m},011101 d'épaiss.

Le poids du bois sec par hect. a été pour le Sandwœch de 217721 kilogrammes,
correspondants pour la quantité de carbone à.................... 128071 kil. de houil.
soit.......................... 98 mètres cubes,
qui pourraient former sur la surface une couche continue de....... 0^{m},009852 d'épaiss.

La couche de houille correspondante à l'accroissement annuel de ces forêts est en moyenne de............. 0^{m},000165 d'épaiss.

Il en résulte qu'après un siècle de végétation la couche de houille que ces forêts eussent pu produire sur place, par leur transformation, eût été au plus de....... 0^{m},0165 d'épaisseur, résultat identique avec celui énoncé par M. Dufrénoy dans le Rapport auquel était jointe la Note de M. Élie de Beaumont.

En résumé, je crois pouvoir tirer de ce premier Mémoire les conclusions suivantes:

1°. Le produit moyen annuel de deux futaies de hêtre situées dans le grès bigarré est d'environ 9 stères de bois par hectare;

2°. Le poids moyen du bois sec produit par hectare dans ces forêts est de 3650 kilogrammes par année;

3°. Le carbone contenu dans le bois produit par un hectare s'élève à 1800 kilogrammes par année;

4°. L'hydrogène libre contenu dans le bois produit par un hectare s'élève à 26 kilogrammes par année;

5°. L'azote contenu dans le bois produit par un hectare s'élève à 34 kilogrammes par année;

6°. Les cendres contenues dans le bois produit par un hectare s'élèvent à 50 kilogrammes par année;

7°. Et enfin, une forêt, végétant dans ces conditions, dépouillerait en neuf années de tout son acide carbonique le prisme d'air qui s'appuie sur elle.

(Note *A*.)

1°. Un prisme d'air d'un hectare de base et d'une hauteur égale à celle de l'atmosphère pèse.	103300000 kil.
En admettant la proportion de 6 dix-millièmes d'acide carbonique en poids dans l'air atmosphérique, on trouve pour la quantité d'acide carbonique.	61980
Contenant eux-mêmes en carbone.	16902
2°. Un prisme d'air d'un hectare de base et de 20 mètres de hauteur comprend 200000 mètres cubes pesant.	260000
Ce qui donne pour la quantité d'acide carbonique.	156
Et pour celle du carbone.	42,54
Dont les trois quarts =	31,91

(Note *B*.)

100 de houille contiennent, d'après les analyses de M. Regnault, 85 de carbone.

100 de bois sec en contiennent en moyenne 50.

Donc le poids x de la houille qui serait produite sans perte de carbone par un volume de bois dont le poids a est connu, sera donné par l'équation $x = a\frac{50}{85}$.

Le poids de bois sec par hectare pour les Fesches est de 245324 kil.

Celui de la houille correspondante sera $\frac{245324 \times 50}{85} =$ 143308

En prenant pour pesanteur spécifique de la houille 1,30, on trouve pour volume correspondant au poids ci-dessus $\frac{143308}{1300} =$ $111^{m.c.},006$

Et pour épaiss. de la couche sur un hectare $\frac{111^{m.c.},006}{10000} =$ 0,011101

Le poids de bois sec par hectare pour le Sandwœch est de 217721 kil.

Celui de la houille correspondante sera $\frac{217721 \times 50}{85} =$ 128071

Et le volume $\frac{128071}{1300} =$ $98^{m.c.},516$

Ce qui donne pour épaiss. de la couche sur un hect. $\frac{98,516}{10000} =$ 0,009852

La couche de houille correspondante à l'accroissement annuel pour les Fesches est égale à $\frac{0,011101}{69} =$ 0,000161

Pour le Sandwœch, on trouve de même $\frac{0,009852}{58} =$ 0,000169

Soit en moyenne.... 0,000165

N° I. — *TABLEAU résumant la production de 40 hectares 29 ares de futaie de hêtre dans la forêt des Fesches.*

Nature du terrain : Grès bigarré ; argile mêlée de sable assez fin. Beaucoup d'humus. Plateau.

Détermination de l'âge : Ce bois avait trente-cinq ans en 1809. On y a coupé en 1809, 1810, 1834, 1835, 1842 et 1843 ; il faut donc, pour la période de révolution, prendre de 1775 à 1843, soit soixante-neuf ans.

ÉPOQUE DE LA COUPE.	CONTENANCE.	PRODUIT.														TOTAL des kil. représentant les stères et les fagots.	OBSERVATIONS.
		QUARTIER de hêtre.		RONDINAGE de hêtre.		QUARTIER de chêne.		RONDINAGE de chêne.		BOIS BLANC.		NOMBRE TOTAL des		PETITS FAGOTS			
		Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Fag.	Kilos.		
	hect.																
Coupe de 1809 et 1810..	40,29	7634	2855116	2545	773680	242	88572	80	21600	214	62916	10715	3801884	107256	321768	4123652	Bois blanc, moitié bouleau, moitié tremble (bois de quartiers et rondins mêlés).
Coupe de 1834 et 1835..	40,29	3582	1339668	796	241984	92	33672	20	5400	119	34986	4609	1655710	47876	143628	1799338	
Coupe de 1842..........	15,29	2808	1050192	624	189696	»	»	»	»	»	»	3432	1239888	29580	88740	1328628	
Coupe de 1843..........	19,07	3066	1146684	681	207024	»	»	»	»	»	»	3747	1353708	29698	89094	1442802	
Coupe à faire en 1844, y compris la réserve...	5,93	1036	387464	231	70224	159	58194	101	27270	»	»	1527	543152	13452	40356	583508	
Estimation des réserves de la coupe de 1842.		407	152218	76	23104	217	79422	55	14850	»	»	755	269594	5019	15057	284651	
Estimation des réserves de la coupe de 1843.		382	142868	83	25232	280	102480	115	31050	»	»	860	301630	6640	19920	321550	
Totaux.......		18915	7074210	5036	1530944	990	362340	371	100170	333	97902	25645	9165566	239521	718563	9884129	
Prod. total par hectare.		469,47		125		24,57		9,21		8,26		636,51		5945			
Accroissem. annuel par hectare.............		6,804		1,811		0,356		0,133		0,120		9,224		86			

N° II. — *TABLEAU résumant la production de 16 hectares de futaie de hêtre dans la forêt des Fesches, canton du Sandwœch.*

Nature du terrain : Grès bigarré, sablé un peu argileux ; assez d'humus. Pente au nord en entonnoir.

Détermination de l'âge : Ce bois avait trente-cinq ans en 1817 ; on y a coupé en 1817, 1818, 1829 et 1840 ; il faut donc pour la période de révolution, prendre de 1782 à 1840, soit cinquante-huit ans.

ÉPOQUE DE LA COUPE.	CONTENANCE.	PRODUIT.														TOTAL des kil. représentant les stères et les fagots.	OBSERVATIONS.
		QUARTIER de hêtre.		RONDINAGE de hêtre.		QUARTIER de chêne.		RONDINAGE de chêne.		BOIS BLANC.		NOMBRE TOTAL des		PETITS FAGOTS			
		Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Stèr.	Kilos.	Fag.	Kilos.		
	hect.																
Coupe de 1817 à 1818...	16	2766	1034484	922	280288	88	32208	29	7830	78	22912	3883	1377722	44972	134916	1512638	Bois blanc, moitié bouleau, moitié tremble (bois de quartiers et rondins mêlés).
Coupe de 1829 à 1840...	16	2386	892364	596	181184	61	22326	15	4050	81	23814	3139	1123738	38316	114948	1238686	
Coupe de 1840.........	16	387	144738	97	29488	48	17568	12	3240	101	31411	645	226445	13620	40860	267305	Bois blanc, moitié bouleau, moitié saule (rondinage).
Estimation des réserves.	»	325	121550	83	25232	641	234606	209	56430	»	»	1258	437818	9032	27096	464914	
Totaux.......		5864	2193136	1698	516192	838	306708	265	71550	260	78137	8925	3165723	105940	317820	3483543	
Prod. total par hectare.		366,50		106,12		52,37		16,56		16,25		557,80		6621			
Accroissem. annuel par hectare.............		6,319		1,829		0,903		0,286		0,280		9,617		114			

N° III. — *RÉSUMÉ de la production en carbone, hydrogène, oxygène et azote de 40 hectares 29 ares dans la forêt des Fesches, pendant une période de soixante-neuf ans.*

ESSENCES	POIDS EN KILOGRAMMES					
	du bois sec.	du carbone.	de l'hydrogène.	de l'oxygène.	de l'azote.	des cendres.
Hêtre	8605154	4239877	515856	3663682	79035	106704
Chêne	462510	229414	27318	190498	5799	9481
Bois blanc, moitié bouleau, moitié tremble	97902	48750	6057	40789	1014	1292
Fagots mêlés	718563	359138	43660	294352	7042	14371
Totaux	9884129	4877179	592891	4189321	92890	131848
Production totale pour 1 hectare	245324	121052	14716	103979	2305	3272
Production annuelle par hectare	3555	1754	213	1507	33	48

N° IV. — *RÉSUMÉ de la production en carbone, hydrogène, oxygène et azote de* 16 *hectares dans la forêt des Fesches, canton du Sandwœch, pendant une période de cinquante-huit ans.*

ESSENCES.	POIDS EN KILOGRAMMES					
	du bois sec.	du carbone.	de l'hydrogène.	de l'oxygène.	de l'azote.	des cendres.
Hêtre	2709328	1334923	162417	1153508	24884	33596
Chêne	378258	187623	22341	155797	4743	7754
Bois blanc, moitié bouleau, moitié tremble	46726	23213	2884	19422	483	724
Bois blanc, moitié bouleau, moitié saule	31411	15719	1907	12765	323	697
Fagots mêlés	317820	158847	19311	130192	3114	6356
Totaux	3483543	1720325	208860	1471684	33547	49127
Production totale pour 1 hectare	217721	107520	13054	91980	2097	3070
Production annuelle par hectare	3754	1854	225	1586	36	53

RECHERCHES SUR L'ÉQUIVALENT DU ZINC;

PAR M. P.-A. FAVRE.

L'hypothèse du docteur Prout, reprise au point de vue expérimental par M. Dumas, est devenue, entre les mains de ce dernier chimiste, une question de la plus haute importance. Les expériences publiées par M. Jacquelain pour déterminer l'équivalent du zinc m'ont décidé à entreprendre ce travail; la conviction où il est que le nombre 414, donné par lui, est un minimum, relèguerait inévitablement le zinc hors de la série des multiples de l'hydrogène : certes, il faut n'accepter que des théories sanctionnées par l'expérience; mais l'expérience ayant prononcé déjà en faveur de la théorie des équivalents multiples de l'hydrogène pour un grand nombre de corps, de nouvelles recherches sur l'équivalent du zinc étaient, je crois, nécessaires soit pour confirmer, soit pour infirmer cette théorie.

L'habileté de M. Jacquelain ne me laissait pas d'espérance d'arriver, par sa méthode que je discuterai plus tard, à un résultat meilleur. Aussi, suivant une autre marche, j'ai analysé divers oxalates de zinc, que j'ai préparé avec le plus grand soin, et de la pureté desquels je pouvais répondre; j'ai cherché, d'autre part, la quantité d'eau décomposée pour oxyder un poids connu de zinc pur.

Analyse de l'oxalate de zinc.

L'équivalent du carbone bien fixé par M. Dumas, j'ai cherché à déterminer l'équivalent du zinc par l'équivalent du carbone.

J'ai préparé l'oxalate de zinc en dissolvant du zinc pur dans l'acide sulfurique pur, et versant la dissolution bouillante du sulfate formé dans une dissolution bouillante d'a-

cide oxalique pur en excès. L'oxalate de zinc se précipite blanc, pulvérulent, dense, et très-facile à laver par décantation; j'ai continué à le laver à l'eau bouillante bien longtemps après que les réactifs ne m'indiquaient plus aucune trace d'acide sulfurique et d'acide oxalique libre. Cet oxalate est infiniment peu soluble; jeté sur un filtre, puis séché, il est très-blanc et très-pulvérulent, et ne retient aucune trace des corps au milieu desquels il s'est précipité. J'ai renoncé complétement à sa préparation par le sulfate de zinc et l'oxalate d'ammoniaque, parce que constamment, et malgré les précautions prises lors de la précipitation, malgré des lavages prolongés, l'oxalate retenait des traces de sulfate. Le zinc avait été purifié par la distillation, dans une cornue d'abord, puis dans l'hydrogène pur, et dépouillé du plomb qu'il contenait. Je n'insiste pas sur sa préparation, indiquée avec détail par M. Jacquelain.

L'appareil à analyse a été disposé de la manière suivante : un flacon A (voyez *Pl. II*), de 6 à 8 litres, plein d'air, qui, déplacé par l'eau, court dans tout l'appareil en se dépouillant de son acide carbonique dans un flacon laveur, et un tube à potasse B; un petit flacon C, contenant de l'acide sulfurique où plonge le tube qui amène l'air, tube assez long pour que l'acide, refoulé dans son intérieur, ne puisse redescendre dans le tube à potasse qui le précède, lorsque durant l'opération une pression s'établit dans l'intérieur du flacon jusqu'à l'appareil de Liebig; un tube T en verre infusible, tiré en tube mince et de 1 décimètre de longueur à ses extrémités, placé sur une grille sans rebords sur les parties latérales; un second tube T′ en verre infusible, tiré de même à ses extrémités, entouré d'une feuille de clinquant, plein d'oxyde de cuivre en grain, et placé dans une grille à analyse; un appareil D pour condenser d'abord la majeure partie de l'eau; des tubes de dessiccation E à acide sulfurique, ne présentant pas moins de $1^m,50$ à 2 mètres de développement; un appareil de Liebig, et deux

tubes à potasse rougie K ; un tube à potasse rougie S pour protéger les appareils à potasse.

Dans le tube T, on introduit l'oxalate à analyser en quantité suffisante pour en remplir le renflement; dans les portions effilées I, on place des fils d'amiante qui, formant mèche, empêchent l'eau qui se dégage du sel chauffé, de s'y condenser en gouttes refroidies qui, entraînées par le courant du gaz, peuvent casser le tube T'; une seule fois j'ai négligé de prendre cette précaution, et cet accident m'est arrivé. Les choses disposées ainsi dans les diverses portions de l'appareil, le tube à oxyde de cuivre est porté au rouge pendant qu'on établit un courant d'air dans tout l'appareil. Les appareils à potasse pesés sont mis à leur place, puis on procède à l'échauffement du tube à oxalate de zinc. Dans cette partie de l'opération, il faut de grandes précautions pour modérer le courant d'air et la décomposition du sel, car il faut éviter qu'un peu de sel ou de l'oxyde restant soit entraîné; il faut d'abord chauffer le tube dans toute sa longueur, assez pour chasser l'eau qui est entraînée par le courant d'air, pas assez pour décomposer l'oxalate; l'eau du sel entraînée ou à peu près, on procède à sa décomposition en commençant par la portion la plus rapprochée du tube à combustion, et en échauffant constamment la matière par la partie supérieure, le gaz s'échappant alors sans rien entraîner avec lui; le sel, qui déjà s'était affaissé lors de la perte de son eau, s'affaisse davantage et prend une couleur jaune qui indique la marche de la décomposition. Une fois la décomposition commencée, on arrête le courant d'air jusqu'à la décomposition complète; celle-ci opérée, on rétablit le courant d'air que l'on maintient pendant $1^h 30^m$, pour amener aux appareils à potasse les dernières traces des gaz provenant de la matière à analyser. L'opération ainsi terminée, on enlève le tube où se trouve l'oxyde, pendant qu'il est encore chaud, en coupant les tubes de caoutchouc; d'un trait de lime on sépare

ses deux extrémités, on le pèse refroidi, plein d'abord, puis vide; la différence donne le poids de l'oxyde de zinc; on pèse les appareils à potasse, l'augmentation de poids donne celui de l'acide carbonique.

Ce mode d'analyse, outre l'avantage de donner tous les éléments du calcul dans une seule opération, offre le grand avantage de ne faire tenir aucun compte de l'eau que le sel peut contenir, soit qu'il ait été plus ou moins desséché, soit qu'il ait gagné plus ou moins d'eau pendant les pesées.

Mais pour avoir confiance aux résultats de l'opération, il y a plusieurs conditions à remplir: 1° Avoir un sel chimiquement pur; j'ai indiqué précédemment comment j'y arrivais. 2° N'avoir aucune parcelle de la matière entraînée, ce dont je me suis facilement assuré en cherchant dans la mèche d'amiante la matière qui s'y serait arrêtée; je n'en ai pas trouvé de traces. 3° Avoir une décomposition complète du sel et une réduction nulle de l'oxyde de zinc; je m'en suis assuré en traitant l'oxyde par un peu d'eau dans un creuset taré, puis par quelques gouttes d'acide nitrique; le creuset, porté au rouge dans le moufle d'un fourneau à coupelle et garanti ainsi de toute réduction, n'a pas varié. 4° Recueillir tout le charbon à l'état d'acide carbonique, n'avoir que celui provenant de la matière. Je me garantis de l'acide carbonique de l'air, comme je l'ai dit précédemment. Pour avoir tout celui qui doit provenir de la matière, il faut qu'il soit emprisonné dans les espaces qu'il parcourt, et pour cela que l'appareil tienne le vide depuis le flacon C jusqu'à l'appareil de Liebig; avant et après l'opération, je m'assure que le vide tient dans le flacon C, dans le tube à combustion et tout l'appareil de dessiccation, et je lie le tube T et l'appareil de Liebig avec des tubes de caoutchouc doubles à soudures opposées, et longs pour avoir une ligature assez étendue, car il faut répondre de ces ligatures sans les essayer; en effet, on pourrait craindre, en faisant le vide dans le tube où se trouve la matière à

analyser, d'en entraîner dans le tube à combustion : du reste, c'est rarement par les ligatures sur les tubes de caoutchouc qu'un appareil peut perdre. Il faut que l'acide carbonique soit entièrement arrêté dans l'appareil à potasse; ce but a été rempli : car, durant la décomposition de la matière, une fois l'air des appareils déplacé par l'acide carbonique, et chassé, aucune bulle de gaz ne traversait l'appareil de Liebig, tout était absorbé dans les boules inférieures. Il faut enfin que l'oxyde de carbone soit brûlé en entier, mais le dernier fait énoncé de l'absorption complète du gaz était la meilleure garantie; un seul appareil de Liebig a suffi, et cependant j'ai recueilli jusqu'à $8^{gr},5$ d'acide; du reste, je craignais de le doubler ; car en augmentant la pression intérieure, c'était augmenter des conditions de perte.

5° Dessécher parfaitement l'air et surtout l'acide carbonique ; c'est là une des conditions les plus difficiles à remplir, car une dessiccation absolue est presque impossible, si l'on ne prend les précautions indiquées par M. Dumas. Cette dessiccation absolue, qui n'est pas d'une importance majeure quand on a affaire à un courant de gaz persistant, est autrement importante, comme le fait observer ce chimiste, quand le courant de gaz s'annihile; car pour peu qu'il contienne de l'eau qui n'est pas sensible aux tubes témoins, quelle que soit la masse qui les traverse, cette eau se dépose inévitablement; l'acide carbonique étant dans ce cas, et s'annihilant dans l'appareil de Liebig, cet accident était à craindre. Pour l'éviter, les appareils de dessiccation présentaient un grand développement, étaient maintenus refroidis, et la décomposition de la matière était conduite lentement. Du reste, une dessiccation qui n'est pas absolue est moins à craindre pour un gaz aussi pesant que l'acide carbonique. Pour arriver aux résultats que je vais énoncer, il m'a fallu satisfaire à toutes ces conditions; car mes premiers résultats, tous comparables, puisqu'ils étaient compris entre 509,76 et 510,38 pour l'équiva-

lent de l'oxyde, avaient été obtenus en ne prenant pas assez de précautions; deux de ces mêmes oxalates m'ont donné 511,07, et 511,23 en en prenant davantage; enfin, en les prenant toutes, les deux derniers oxalates et deux nouveaux m'ont donné les résultats suivants : ces quatre analyses se sont suivies, redoublant de soin après la première, et ainsi jusqu'à la quatrième afin d'arriver au maximum que pouvait me donner ce mode opératoire.

Oxyde de zinc.	1°.	512,58	
	2°.	512,25	
	3°.	513,36	(*)
	4°.	512,45	
Moyenne..........		512,66	

Soustrayant l'oxygène 100,03, en lui faisant supporter l'erreur possible, le zinc $=$ 412,63; son équivalent, divisé par 12,5 équivalent de l'hydogène, $=$ 33,01.

Analyses de quatre oxalates différents.

		Poids sur le plateau.			
		Av. l'opérat.	Après l'opérat.		Acide carbonique.
N° I.	Appareil de Liebig.	12,050	3,695		8,355
	Tube n° 1.........	73,997	73,987		0,010
	Tube n° 2.........	64,190	64,190		0,000
				CO^2 total...	8,365
	Tube plein d'oxyde.	62,196		ZnO.......	7,796
	Tube vide.........	54,400			

		Poids sur le plateau.			
		Av. l'opérat.	Après l'opérat.		Acide carbonique.
N° II.	Appareil de Liebig.	12,422	4,548		7,874
	Tube n° 1.........	58,140	58,131		0,009
	Tube n° 2.........	40,241	40,241		0,000
				CO^2 total...	7,883
	Tube plein d'oxyde.	59,802		ZnO.......	7,342
	Tube vide....	52,460			

(*) L'oxyde de cette analyse traité par l'acide sulfurique a dégagé des traces d'hydrogène sulfuré, il contenait donc des traces de sulfure. L'analyse de l'oxalate d'où provenait cet oxyde m'a fait reconnaître des traces d'a-

		Poids sur le plateau.			
		Av. l'opérat.	Après l'opérat.		Acide carbonique.
N° III.	Appareil de Liebig.	25,372	21,469		3,903
	Tube n° 1.........	54,857	54,842		0,015
	Tube n° 2.........	72,138	72,138		0,000
				CO^2 total...	3,918
	Tube plein d'oxyde.	43,373		ZnO.......	3,657
	Tube vide.........	39,716			

		Poids sur le plateau.			
		Av. l'opér.	Après l'opérat.		Acide carbonique.
N° IV.	Appareil de Liebig.	12,181	6,610		5,571
	Tube n° 1.........	54,877	54,860		0,017
	Tube n° 2.........	72,141	72,141		0,000
				CO^2 total...	5,588
	Tube plein d'oxyde.	56,118		Zn O......	5,2065
	Tube vide.........	50,9120			

Le nombre 412,63 est donc, à $\frac{3}{10000}$ près, un multiple de l'hydrogène.

Eau décomposée par un poids connu de zinc pur.

Pour déterminer un équivalent chimique, j'ai cru nécessaire d'employer deux méthodes pouvant se contrôler mutuellement. Les expériences que je vais décrire ont été faites simultanément avec les précédentes; les unes et les autres m'ont éclairé sur leur valeur respective.

Je me suis proposé les résultats suivants : Peser une quantité de zinc pur qui n'a pas été de moins de 16 grammes, l'attaquer par l'acide sulfurique pur et étendu, brûler tout l'hydrogène dégagé pour peser l'eau qui en provenait, cette eau représentant le poids de celle décomposée pour l'oxydation du métal.

J'ai purifié le zinc de la manière indiquée par M. Jacque-

---

cide sulfurique. Ce produit provenait de la précipitation dans l'oxalate d'ammoniaque. Ces conditions devaient conduire à un équivalent trop élevé.

lain. Ce zinc, qui contient encore du plomb, est presque inattaquable par l'acide sulfurique; mais il s'attaque parfaitement lorsqu'il est placé dans des nacelles de platine. L'attaque, du reste, est rendue plus facile en refondant ce zinc, qui est en beaux cristaux, et en le refroidissant brusquement; l'affinité s'exerce avec plus de puissance, la cohésion étant moins forte. Le zinc dissous, le plomb, qu'on ne peut en séparer, est soustrait du zinc pesé; il ne dépasse guère 0,001. 150 grammes de ce zinc ont été dissous, l'hydrogène qui en provenait desséché et passant sur de la mousse de platine rouge, n'a pas donné trace d'eau dans des appareils pesés d'avance. Dans l'action électrique que provoque le platine, il n'y a donc pas trace d'eau décomposée sans oxydation du zinc. Si j'ai fait cette expérience, ce n'était pas pour satisfaire à un doute personnel.

L'appareil est disposé de la manière suivante : un flacon A, pour pousser de l'air dans tout l'appareil; un flacon laveur B à potasse, pour mesurer son dégagement et le dépouiller de son acide carbonique, ainsi que le tube suivant B; un tube C entouré de clinquant plein de cuivre réduit par l'hydrogène, où s'opère la désoxygénation de l'air; un flacon Z à trois tubulures : l'une I laisse passer un tube qui plonge jusqu'au fond et se recourbe de 1 centimètre pour offrir son ouverture effilée en haut; l'autre I′ laisse passer un tube à entonnoir qui, plongeant aussi jusqu'à la partie inférieure, se recourbe comme le précédent, pour remonter jusqu'à la partie moyenne du flacon, où il se termine par une pointe effilée. Le premier tube amène le gaz azote ou l'air; le second, l'acide qu'on verse par l'entonnoir, il part d'assez haut pour qu'il soit dilué en arrivant au zinc; tous deux ne permettent pas au gaz qui se dégage de s'engager dans leur intérieur. La troisième I″ laisse passer un tube à dégagement; dans le fond du flacon sont placées des nacelles de platine; un petit flacon F plein dans sa moitié d'acide sulfurique, pour mesurer le dégagement du gaz; quatre tubes en

U,T, les deux premiers pleins d'acide sulfurique, les derniers de potasse rougie, présentant un développement de 3 mètres à peu près; un tube témoin T′, un tube D entouré de clinquant et plein d'oxyde de cuivre en grains cohérents, et incliné vers une de ses extrémités vers le ballon E, qui doit recueillir la presque totalité de l'eau; la portion M est renflée et garnie de fragments de potasse; deux tubes T″ à potasse rougie; enfin un tube de sûreté T‴ à potasse rougie.

On opère de la manière suivante : Le zinc étant pesé ainsi que le tube témoin, on introduit le zinc dans les nacelles par l'ouverture F′, que l'on ferme hermétiquement; l'on remplit le flacon Z jusqu'aux deux tiers, d'eau pure; le tube témoin est mis à sa place, et l'on chauffe au rouge le tube D, au milieu d'un courant d'air, pendant près d'une demi-heure. S'étant assuré que le tube à combustion ne contient plus de trace d'eau, le tube C est chauffé pour remplir d'azote les appareils, et l'on procède à la pesée des appareils à eau; le ballon est pesé avec un bouchon très-bon et percé à son milieu; par cette ouverture pénètre l'extrémité recourbée du tube à combustion, qui va s'amoindrissant en cône très-allongé, et dont on force l'entrée autant que cela est possible. Tous ces appareils fixés, le dégagement d'azote ayant duré près d'un quart d'heure, on verse peu à peu l'acide sulfurique, l'hydrogène se dégage; on arrête alors le dégagement d'azote jusqu'à la dissolution complète du métal; alors on rétablit le courant d'azote, puis le courant d'air, pendant deux heures à peu près; avec une bonne lime on sépare en O l'extrémité du tube effilé D, qu'on lie en V; on dégage l'air encore quelques minutes pour remplir les appareils d'air dans le cas où le cuivre n'étant pas oxydé complétement ils contiendraient de l'azote, et l'on procède aux pesées. La pesée du ballon s'effectue de la manière suivante : pesée du ballon avec le bout de tube; pesée du bout de tube desséché.

Pour arriver à de bons résultats il faut beaucoup de pré-

cautions : 1° n'attaquer le zinc que par de l'acide sulfurique étendu ; j'ai indiqué le moyen bien simple pour y arriver. 2° Ne pas perdre d'hydrogène. Pour arriver à cela, il faut s'assurer que le vide tient parfaitement dans tout l'appareil où circule l'hydrogène, avant et après l'opération. Du reste, aucune pression n'existe dans tout l'appareil, si ce n'est dans le flacon Z. 3° Être sûr que tout l'hydrogène est brûlé. Cette condition est facile à remplir ; car, outre que dans chaque opération, les deux tiers de l'oxyde de cuivre ne sont pas réduits, la ligne de l'oxyde et du cuivre est bien tranchée, ce que j'ai pu observer dans les premières expériences, où je ne réoxydais pas le cuivre ; j'ai, dans plusieurs expériences, recueilli des gaz à l'extrémité de l'appareil, et ces gaz ne contenaient aucune trace d'hydrogène. 4° Dessécher parfaitement le gaz hydrogène ; car, comme l'acide carbonique, il s'annihile complétement. Mais dans cette opération, il est évident que l'erreur est en raison inverse de la plus forte densité du gaz, dans le rapport de 112,5 à 275 de vapeur d'eau et d'acide carbonique ; aussi les opérations étant menées simultanément dans les deux méthodes, alors que j'obtenais 510 pour le poids de l'oxyde par l'analyse de l'oxalate, j'obtenais 408,51 pour quatre expériences d'après la dernière méthode, moyenne de nombres compris entre 408,97 et 408,27 ; alors que j'obtenais 511, j'obtenais 409,6 ; enfin, alors que j'obtenais 512,63, j'obtenais les nombres que j'indiquerai plus bas. J'avais donc soin de mener lentement le courant d'hydrogène et de refroidir les appareils de dessiccation ; bien entendu que j'enlevai la glace toutes les fois que circulaient les gaz permanents, pour mettre les appareils de dessiccation dans les conditions des appareils à recueillir l'eau. Dans les trois expériences que je vais donner, je me suis efforcé d'arriver au maximum, en satisfaisant à toutes ces conditions. Je n'ai pas besoin de dire que j'ai pris pour équivalent de l'eau 112,5, nombre donné par M. Dumas.

1°.	412,277
2°.	411,777
3°.	412,426
Moyenne.	412,160

Divisé par 12,5, équivalent de l'hydrogène = 32,973, nombre multiple de l'équivalent de l'hydrogène à $\frac{9}{10000}$ près.

Moyenne de l'oxalate.............	412,63	nombr. les mêmes à $\frac{12}{10000}$.
Moyenne de l'eau...................	412,16	
Moyenne du nombre trouvé par les deux méthodes..................	412,395	
Divisé par l'équival. de l'hydrog. =	32,991	

Nombre multiple de l'équivalent de l'hydrogène à $\frac{3}{10000}$ près.

Eau formée par un poids connu de zinc.

N° I. Zinc employé. 25,389.

Ballon. Poids sur le plateau av. l'opér.	68,083	*Id.* ap. l'opér.	avec tube. 59,344 sans tube. 61,169	Eau...	6,914
Tube n° 1.........	16,459	"	16,453		0,006
Tube n° 2.........	33,698	"	33,698		0,000
			Air déplacé.........		0,008
			Total...............		6,928

N° II. Zinc employé. 30,369

Ballon. Poids sur le plateau av. l'opér.	68,753	*Id.* ap. l'opér.	avec tube. 56,172 sans tube. 60,474	Eau...	8,279
Tube n° 1.........	31,666	"	31,658		0,008
Tube n° 2.........	34,295	"	34,295		0,000
			Air déplacé.........		0,010
			Total...............		8,297

N° III. Zinc employé. 31,776

Ballon. Poids sur le plateau av. l'opér.	68,682	*Id.* ap. l'opér.	avec tube. 57,637 sans tube. 60,029	Eau...	8,653
Tube n° 1.........	25,066	"	25,059		0,007
Tube n° 2.........	31,651	"	31,651		0,000
			Air déplacé.........		0,011
			Total...............		8,671

Si, comme je peux le penser maintenant, l'équivalent du zinc est multiple de celui de l'hydrogène par le nombre 33, les résultats par la décomposition de l'eau donnent une proportion d'eau trop forte. Pourtant, toutes les causes accusées jusqu'à présent devraient la diminuer; j'espère, dans un prochain travail, expliquer expérimentalement ce résultat contradictoire.

Si l'on compare maintenant les résultats que j'ai obtenus par deux méthodes différentes, avec ceux obtenus par la méthode qu'a employée M. Jacquelain, on voit que je suis resté constamment au-dessous du nombre qu'il a obtenu; j'ignore sur quoi il s'appuie pour être convaincu qu'il n'a obtenu qu'un minimum. Si l'on examine son mode opératoire, on comprend qu'il y avait quelque importance pour ce chimiste à énoncer les motifs de sa conviction. Le poids du zinc noté est invariable dans ses diverses opérations; tout tend à diminuer le poids de l'oxyde, et par conséquent de l'oxygène : dissolution du zinc, se garantir des pertes par le dégagement des gaz, concentration, transport dans le creuset de la dissolution concentrée si l'attaque ne s'est pas faite dans le creuset lui-même, entraînement de la matière lors de la décomposition du sel par les gaz produits, réduction et perte du zinc réduit : voilà les accidents de sa méthode opératoire. Je ne puis conclure d'après son travail, ne puisant de convictions que dans les faits qui sont placés sous mes yeux, et non dans les espérances en contradiction avec ces faits eux-mêmes, qu'à une chose : que les résultats de M. Jacquelain sont tels qu'ils fortifient ma croyance dans les résultats que j'ai obtenus moi-même.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Péligot; c'est du fond du cœur que je remercie ce chimiste de la bienveillance qu'il m'a témoignée jusqu'à ce jour, et de ses conseils, qui ont toujours rendu ma tâche plus facile à remplir.

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE POLARISÉE POUR ÉTUDIER DIVERSES QUESTIONS DE MÉCANIQUE CHIMIQUE;

Par M. BIOT.

SUITE DE LA SECTION PREMIÈRE (*).

30. Pour faire un usage légitime des formules établies dans les paragraphes précédents, il faut être assuré que les déviations des plans de polarisation, auxquelles on les applique, sont opérées uniquement, et en totalité, par l'action individuelle des groupes chimiques qui constituent les corps où on les observe, sans que l'état actuel d'agrégation de ces groupes y exerce d'influence, soit en modifiant le pouvoir optique qu'ils exerceraient s'ils étaient isolés, soit en faisant naître dans leur ensemble des effets de polarisation qui imiteraient ceux-là, ou les dissimuleraient en se combinant avec eux. Ces spécifications sont indispensables; car l'expérience prouve que des phénomènes de déviation, analogues ou semblables pour l'œil à ceux que nous venons de définir, peuvent être produits dans des systèmes qui n'agissent pas moléculairement. Mais alors ils résultent du mode d'apposition naturel ou artificiel qu'ont entre elles les parties sensibles dont ces systèmes se composent, et ils ne s'opèrent plus quand ils sont désagrégés. D'une autre part, des molécules matérielles qui, désagrégées, se montrent individuellement actives, peuvent être groupées de manière que les phénomènes de polarisation, opérés par leur ensemble, dissimulent et rendent insensibles les effets de leur pouvoir propre, quoiqu'il continue de s'exercer. Ces divers cas sortent évidemment des conditions purement moléculaires que nos formules supposent; il faut donc être instruit de

(*) Voyez le cahier de janvier 1844.

leur existence, et pouvoir les reconnaître, pour ne pas leur appliquer faussement une théorie adaptée à un tout autre ordre de faits.

31. Par exemple : lorsqu'une plaque de quartz régulièrement cristallisée est taillée perpendiculairement à l'axe des aiguilles, si on la fait traverser normalement par un rayon lumineux, de couleur blanche, préalablement polarisé en un sens unique, les plans de polarisation de ce rayon, après son émergence, sont déviés de leur direction primitive, et le sont inégalement pour les éléments d'inégale réfrangibilité. Ce fait a été découvert par M. Arago, en 1811 (*). En l'étudiant longtemps après lui, à plusieurs reprises, je lui trouvai les lois expérimentales suivantes : Dans toutes les plaques régulières, tirées d'une même aiguille, la déviation du plan de polarisation d'un même rayon simple est proportionnelle à l'épaisseur; et, pour les rayons de réfrangibilités diverses, cette déviation, à travers une même épaisseur, est sensiblement réciproque aux carrés des longueurs de leurs accès, ce qui la rend croissante avec la réfrangibilité. Enfin, le sens des déviations est constant pour toutes les plaques extraites d'une même aiguille régulièrement et continûment cristallisée; mais il est occasionnellement différent dans des aiguilles diverses, étant, dans les unes, dirigé vers la droite de l'observateur, dans d'autres, vers la gauche, avec les mêmes

(*) M. Arago l'a rendu public dans un Mémoire inséré parmi ceux de la classe des sciences physiques et mathématiques de l'Institut de France, pour 1811, 1re partie, page 93. Ce travail est intitulé : *Mémoire sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes, et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique.* Mes premières recherches sur les phénomènes rotatoires qui s'observent dans les plaques de quartz cristallisé, perpendiculaires à l'axe, sont de deux ans plus tardives. Elles ont été publiées dans la même collection pour 1812, 1re partie, page 218, mais elles ne furent complétées que dans un Mémoire postérieur, inséré au tome II de la collection de l'Académie des Sciences, page 41.

lois générales de dispersion, ainsi que d'intensité absolue. On observe même, assez fréquemment, cette opposition d'action dans des plages diverses des plaques extraites d'une même aiguille. Mais alors ces plages sont toujours nettement limitées par des plans parallèles aux faces du prisme hexagonal; ce qui montre que ces plans sont des faces de jonction, par lesquelles des aiguilles à actions contraires se sont invisiblement accolées l'une à l'autre, en formant un même prisme solide total. Toutes ces particularités d'effets, quand on se borne à l'incidence normale, sont semblables à celles qu'on observe à travers les liquides qui dévient les plans de polarisation des rayons lumineux. Il n'y a de différence que dans la grandeur absolue des déviations à égale épaisseur, et dans leurs rapports pour les rayons de diverse réfrangibilité. Encore, quant à cette dernière circonstance, si l'on excepte l'acide tartrique qui, dans ses dissolutions par divers liquides, et dans plusieurs combinaisons où l'on peut l'engager, disperse les plans de polarisation des diverses couleurs suivant des lois absolument différentes des autres corps actifs, tous ceux-ci agissent si approximativement comme le cristal de roche, que, lorsqu'on y a rendu la déviation absolue égale pour un seul des rayons simples, en variant convenablement l'épaisseur, les teintes des deux images développées par le prisme biréfringent dans toutes ses positions autour du rayon transmis, paraissent identiques pour l'œil à azimut égal, et l'on n'y peut constater de différences que par des procédés d'opposition très-délicats. Néanmoins, de ces seules analogies on ne saurait légitimement inférer que l'action exercée ainsi par le cristal de roche sur la lumière polarisée soit moléculaire. Pour lui attribuer ce caractère, il faudrait constater que les mêmes phénomènes sont encore produits par les éléments constituants du cristal, c'est-à-dire par l'acide silicique, dans l'état de désagrégation. Or, toutes les épreuves que l'on peut tenter pour atteindre ce but donnent des indices négatifs. Ainsi, le

quartz fondu artificiellement, ou liquéfié dans sa combinaison avec la potasse, devient inactif, même quand on a soin de former la combinaison avec des portions d'une même aiguille agissant dans un même sens, comme l'a fait sir John Herschel. Le quartz résinite, l'opale, le tabasheer, le quartz opalin du Mexique, dont certains échantillons présentent la limpidité la plus parfaite, sont aussi dépourvus de pouvoir rotatoire, quoique ces produits soient composés d'acide silice comme le cristal de roche, dont ils ne diffèrent que par l'absence de cristallisation, et peut-être par une hydratation plus ou moins abondante. Pour concilier ces faits avec la supposition que le double pouvoir exercé par le quartz cristallisé fût moléculaire, il faudrait admettre d'abord que l'acide silicique s'y trouve dans deux états différents, ce dont on n'a aucun indice; car cela serait nécessaire pour expliquer l'alternative occasionnelle des déviations, vers la droite ou vers la gauche de l'observateur. Il faudrait ensuite que la fusion artificielle, ainsi que toutes les causes naturelles qui détruisent la cristallisation, détruisissent aussi cette dissemblance, et ramenassent également l'acide à un état inactif, sans qu'il reprît jamais son pouvoir dans aucune des combinaisons où l'on pourrait ultérieurement l'engager, ce qui serait une exception unique à tous les cas analogues. Il y a bien plus de vraisemblance à concevoir que les propriétés rotatoires du quartz cristallisé résultent du mode de superposition des lames cristallines qui composent les aiguilles, lesquelles, lorsqu'elles sont cassées transversalement, présentent toujours une structure héliçoïdale, disposée par échelons autour de l'axe longitudinal passant par chacun de leurs points intérieurs. Cela ferait comprendre pourquoi les effets optiques ainsi opérés sont surtout réguliers dans les parties centrales des plaques, situées près de l'axe principal des aiguilles, tandis que vers les bords externes, où la continuité de la cristallisation a été modifiée par les causes latérales qui la

limitent, ils se montrent généralement irréguliers, et d'intensités variables, jusqu'à y devenir quelquefois complétement nuls. On concevrait encore ainsi, comment des aiguilles à rotations contraires peuvent s'être accolées latéralement dans une formation simultanée, de manière à fournir des plaques transverses présentant cette opposition de pouvoir dans les différentes plages de leur surface, avec des alternatives quelquefois infiniment multipliées, comme dans la variété de quartz appelée l'améthyste; tandis qu'une dissemblance aussi variée d'état moléculaire, serait incompréhensible dans une telle simultanéité et une telle proximité de développement. Enfin, ce qui achève de confirmer les inductions précédentes, c'est que, suivant une remarquable observation due à sir John Herschel, dans toutes les aiguilles de quartz cristallisé dont les pans latéraux offrent des facettes triangulaires, obliquement dirigées sur l'axe, particularité qui caractérise la variété appelée *plagièdre*, le sens de la rotation, dans le voisinage de ces facettes est en rapport constant avec leur direction; de sorte qu'il doit, comme elles, être un résultat occasionnel du mode de groupement des molécules constituantes, et non pas une qualité qui leur soit individuellement propre (*).

(*) Je possède deux aiguilles de cristal de roche, qui offrent la particularité très-rare de porter des facettes plagièdres dirigées en sens opposés. Néanmoins les plaques perpendiculaires à l'axe, que j'en ai fait extraire dans les diverses portions de leur longueur, ont présenté, dans chaque aiguille, un pouvoir rotatoire de même sens et d'une énergie constante. Cette énergie m'a paru, en outre, ne pas différer de celle qu'on trouve aux autres plaques du même minéral, quand on les étudie loin de leurs bords, où l'uniformité d'opposition de leurs lames est généralement troublée par l'influence des causes externes, qui ont arrêté leur développement transversal et lui ont posé sa limite. Mais cette observation ne détruit pas la réalité du rapport observé par sir John Herschel entre la direction des faces plagièdres et le sens de l'action rotatoire, quand on le restreint aux spécifications qu'il en a lui-même données. Car, en l'étudiant dans les plaques d'améthyste où le sens de l'action est varié presque à l'infini, il a reconnu que la connexion dont il s'agit existe seulement, comme fait constant et gé-

Quoique la justesse de cette conséquence n'exige point que l'on sache comment de pareils effets peuvent être produits par des agrégations convenables d'éléments matériels individuellement inactifs, la possibilité de les imiter ainsi artificiellement lui ajouterait beaucoup de force. Or, c'est ce que Fresnel a réalisé en faisant subir à un rayon, polarisé dans un sens unique, l'action d'une lame mince de chaux sulfatée, comprise entre deux rhomboïdes de verre dans chacun desquels ce rayon éprouve intérieurement une réflexion totale : la première avant de traverser la lame mince, la seconde après en avoir été modifié. Car en variant les pièces constituantes de cet appareil, suivant les

---

néral, pour les portions transversales des plaques qui sont les plus proches de chaque face plagièdre ; sans qu'on sache d'ailleurs ni pourquoi elle a lieu, ni pourquoi elle cesse, ni jusqu'où elle peut s'étendre. Si l'on veut connaître plus en détail les éléments de cette discussion, on peut consulter le Mémoire de sir John Herschel inséré dans les *Transactions philosophiques de Cambridge*, pour 1820, ainsi que les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* pour le 1er semestre de 1839, tome VIII, page 683. Il faut seulement remarquer que le physicien anglais avait jugé à propos d'intervertir les significations des énoncés et des signes, que j'avais antérieurement affectées aux deux sens des déviations ; de sorte qu'au lieu de les écrire comme s'opérant vers la droite de l'observateur ↗, ou vers sa gauche ↖, *telles qu'on les voit*, il les écrit *telles qu'on ne le voit point*, en mettant l'observateur à cheval sur le rayon lumineux, dans une position opposée à sa position réelle. Ce mode d'énoncé, qui créerait des chances continuelles d'erreurs dans la transcription des expériences, a été conservé dans le Traité général du même auteur sur la lumière ; de sorte qu'il attribue au petit nombre de liquides actifs, que j'avais observés jusqu'alors, des sens de déviation inverses de ceux que je leur avais affectés. D'autres physiciens anglais ont adopté les dénominations imaginées par leur compatriote. Mais comme aucun d'eux, et sir John Herschel lui-même, n'ont ajouté, autant que je sache, aucune observation nouvelle à celles que j'avais faites, le mode d'énoncé direct que j'avais introduit, et que j'ai continué de suivre, a, je l'espère, généralement prévalu. Lorsque l'auteur d'une découverte physique en a donné un énoncé simple, fidèle, qui en exprime les caractères sensibles, et qui permet d'en écrire les applications sans chance d'erreur, il serait juste, et scientifiquement convenable, de ne pas changer cet énoncé sans de graves motifs ; surtout il faudrait prendre garde de ne pas le changer dans un pire, quand on n'ajoute d'ailleurs rien de nouveau aux faits qu'il comprend.

conditions que la théorie des ondulations lui avait suggérées, il est parvenu à imprimer, au rayon transmis, des modifications exactement pareilles à celles que produit une épaisseur assignée d'essence de térébenthine, non-seulement pour le sens de la déviation, et pour la nature ainsi que l'ordre de succession apparent des teintes aux divers azimuts du prisme analyseur, mais encore pour la loi de dispersion, réciproque aux carrés des longueurs des accès, que l'expérience avait établie antérieurement comme une approximation presque rigoureuse, dans toutes les substances actives jusqu'alors observées. On ignorait en effet alors que cette identité de dispersion des plans de polarisation n'est pas complétement exacte; et surtout que l'acide tartrique en solution dans des liquides inactifs s'en écarte totalement. Mais, si ces remarques ôtent à l'appareil de Fresnel la généralité d'application théorique qu'il lui supposait, comme reproduisant un rapport de dispersion qui aurait été inhérent à la nature du principe lumineux, l'imitation particulière qu'il donne de celui qu'on observe dans l'essence de térébenthine, conséquemment dans le cristal de roche, qui suit une loi semblable, suffit pour prouver qu'il n'y a aucune impossibilité physique à ce que le pouvoir rotatoire de ce cristal, dans le sens de son axe, y soit un effet d'agrégation, et non pas un effet moléculaire, comme toutes les autres circonstances rapportées plus haut s'accordent à l'indiquer.

32. Lorsqu'une plaque de cristal de roche, perpendiculaire à l'axe des aiguilles, est traversée sous l'incidence normale par un rayon lumineux polarisé en un sens unique, le pouvoir de double réfraction, résultant de la cristallisation uniforme, est nul sur un rayon ainsi conditionné, et il ne saurait changer le sens de sa polarisation primitive. Donc, puisqu'un tel changement est alors effectivement opéré, il faut qu'il résulte d'une cause accessoire, laquelle, ainsi que nous venons de le reconnaître, réside, selon toute vraisem-

blance, dans le mode d'apposition des lames cristallines qui constituent chaque aiguille. Quelle qu'elle puisse être, faisons-en pour un moment abstraction, et ne considérons que les effets de la double réfraction à un seul axe, qui est inhérente à la construction générale du cristal. Quittons alors l'incidence normale, et inclinons progressivement la plaque sur le rayon polarisé, en maintenant toujours le plan de ses faces perpendiculaire au plan de polarisation primitif. Le rayon transmis deviendra oblique à l'axe; et s'il était composé de lumière naturelle, il subirait intérieurement la double réfraction. Mais étant tout entier polarisé dans le plan d'incidence, qui contient aussi l'axe, il échappe à cet effet, et doit se transmettre indivisé, en subissant la réfraction ordinaire, ce qui lui conserve son sens de polarisation primitif, puisqu'il coïncide avec celui que cette réfraction tend à lui imprimer. Ces résultats de la théorie générale peuvent s'observer à travers toutes les plaques des cristaux à un seul axe, taillées normalement à cette ligne, et ils s'y réalisent très-exactement. Mais ils sont tout autres dans les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe des aiguilles, à cause de l'intervention du pouvoir rotatoire qui s'exerce simultanément avec la double réfraction générale dont il est indépendant. Car d'abord sous l'incidence normale, où ce pouvoir agit seul, tout le rayon transmis en est modifié. En effet, si, après son émergence, on l'analyse par un prisme biréfringent, ayant sa section principale fixée parallèlement au plan de la polarisation primitive, ce rayon, au lieu de passer simple, sous l'influence de la seule réfraction ordinaire, se réfracte en deux portions distinctes diversement colorées, dont l'une, O, suit la réfraction ordinaire; l'autre, E, la réfraction extraordinaire, en formant des images pareilles pour la coloration, comme pour l'intensité relative, à celles qu'on observerait, dans la même position du prisme analyseur, si le même rayon avait traversé une certaine épaisseur d'un liquide actif incolore.

Mais, sous les incidences obliques, les phénomènes deviennent bien différents pour le liquide et pour le cristal. Lorsqu'on incline progressivement la plaque liquide, en la maintenant perpendiculaire au plan de polarisation primitif, les deux images, O, E, changent de couleurs et d'intensités relatives, en raison de l'accroissement de longueur du trajet du rayon parmi les molécules actives. Quand on opère de même avec une plaque de cristal de roche perpendiculaire à l'axe, l'image E varie encore, *quant à sa teinte*, conformément à la même règle. Mais son intensité relative va de plus en plus en s'affaiblissant à mesure que l'inclinaison augmente; et les rayons qu'elle abandonne, se reportant dans l'image O, y recomposent un blanc de plus en plus abondant avec la portion propre de cette image qui leur est complémentaire, ce qui affaiblit d'autant sa couleur. Enfin, au delà d'une certaine inclinaison, qui varie avec l'épaisseur de la plaque, la portion de lumière contenue dans l'image E devient insensible, et toute la lumière transmise semble passée dans l'image O, comme si le pouvoir rotatoire s'était évanoui. Mais le progrès du phénomène montre qu'il continue d'exister même alors, et que son influence est seulement devenue trop faible, relativement à l'énergie croissante de la double réfraction, pour enlever à celle-ci une portion appréciable de la lumière transmise. Ce partage du rayon intérieur entre deux pouvoirs de polarisation distincts dans leur cause, et dans les lois, tant absolues que relatives, de leur action, serait sans doute un phénomène très-curieux à étudier. Car l'inégale susceptibilité qu'il indique entre les éléments d'un même rayon lumineux, pour céder ou échapper à l'une ou l'autre action, semble se rattacher à leur nature la plus intime.

33. Mais déjà, le fait précédent nous avertit que le pouvoir rotatoire moléculaire ne pourra être observé, dans les corps solides, que sous certaines conditions, dépendantes du mode d'agrégation de leur masse. Si cette masse n'est pas

cristallisée, ni stratifiée par couches distinctes entre lesquelles il se développe des phénomènes spéciaux de polarisation, le pouvoir rotatoire propre aux groupes chimiques qui la constituent s'y manifestera indistinctement dans toutes les directions, avec les particularités de sens et d'énergie qui appartiennent individuellement à ces groupes, dans l'état physique où ils se trouvent alors. Si, au contraire, la masse est régulièrement cristallisée, sa construction intestine sera symétrique autour d'un point, d'une droite, ou d'un plan. Admettons en outre qu'il ne s'y développe pas d'effets de *polarisation lamellaire*, qui déguisent ou dissimulent ceux que nous voulons ici considérer (*). Alors, dans le cas de symétrie autour d'un point, le pouvoir rotatoire propre aux particules constituantes se manifestera librement et avec une énergie uniforme dans tous les sens, comme dans l'état de désagrégation. Si la symétrie a lieu autour d'une droite, le cristal exercera la double réfraction à un seul axe, lequel sera cette droite même. Alors le pouvoir rotatoire propre aux molécules constituantes ne s'exer-

---

(*) Ce genre de phénomènes s'observe dans certains corps cristallisés dont les masses sont formées de couches distinctes, stratifiées par systèmes continus, où elles sont respectivement parallèles les unes aux autres. Chacun de ces systèmes produit sur la lumière polarisée des effets en partie analogues à ceux des piles de glaces, mais qui par d'autres caractères se rapprochent de ceux des lames cristallisées, douées de la double réfraction. Ils sont toutefois indépendants de cette dernière propriété, car on les a jusqu'ici observés presque uniquement dans des corps qui en sont privés. Si elle peut exister occasionnellement avec eux, ce qui est très-vraisemblable, elle doit les rendre plus difficiles à apercevoir, en imprimant à la lumière polarisée des directions de polarisation différentes, et plus énergiquement établies ou plus fixes, qui affaibliraient leurs effets propres, ou les dissimuleraient complétement. Ils peuvent sans doute aussi être associés au pouvoir rotatoire dans des corps solides cristallisés, quoiqu'on ne les ait pas observés encore dans un tel état. C'est pourquoi j'ai compris cette possibilité physique dans l'énoncé général des circonstances qui peuvent masquer les propriétés rotatoires. Si l'on veut connaître en détail les phénomènes produits par ce genre de polarisation que j'ai appelé *lamellaire*, on peut consulter le tome XVIII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, où je les ai exposés.

cera librement que suivant cette direction unique; et ce sera là surtout qu'il faudra chercher à en reconnaître la manifestation. Mais, comme la cristallisation y tiendra toutes les molécules tournées dans des sens parallèles, le pouvoir rotatoire total, résultant de leur ensemble, pourrait bien se trouver différent de ce qu'il serait dans l'état de désagrégation ou d'agrégation confuse, qui les présenterait indistinctement tournées dans tous les sens autour du rayon transmis. Enfin, dans le troisième mode de cristallisation symétrique autour d'un plan, le corps exercera la double réfraction à deux axes, suivant lesquels il faudra conséquemment, par analogie, chercher à reconnaître les phénomènes de rotation moléculaire, si toutefois ce système de double réfraction, où le rayon transmis est toujours oblique à l'un des deux axes, leur permet de se manifester; et le parallélisme des molécules constituantes pourrait bien, dans ce cas encore, produire des résultantes totales différentes de ce qu'elles seraient si ces mêmes molécules désagrégées pouvaient se présenter suivant des directions quelconques au rayon lumineux qui traverserait leur ensemble, ou si, restant agrégées en un système solide, elles y étaient disposées suivant un mode d'arrangement qui n'eût rien de régulier.

34. Ce dernier état, celui d'une agrégation confuse, est le seul où l'on ait jusqu'ici observé le pouvoir rotatoire d'un corps solide avec l'uniformité d'agglomération nécessaire pour en mesurer l'énergie et la comparer à l'action du même corps désagrégé par solution dans un liquide inactif. La substance qui en a fourni l'exemple est le sucre de canne, décristallisé par la fusion, puis solidifié par un refroidissement rapide.

Pour l'obtenir ainsi en masses transparentes, on le dissout d'abord dans une petite quantité d'eau, et la solution étant bien clarifiée, on y verse quelque peu d'acide acétique. Cette solution est ensuite rapprochée à feu nu jusqu'à la consis-

tance d'un sirop assez dense pour que les filets qu'on en-tire se solidifient immédiatement. Alors on verse ce sirop dans des cadres métalliques à parois très-minces, sur un marbre froid où il se prend aussitôt en plaques diaphanes, généralement colorées d'une teinte jaunâtre, d'autant moins intense que la cuite a été moins prolongée, et on les obtient quelquefois presque incolores; c'est ce que l'on appelle vulgairement le *sucre d'orge*. Ces plaques, traversées par un rayon polarisé, exercent sur lui le pouvoir rotatoire, avec d'autant plus d'énergie dans chaque cas, qu'elles sont plus épaisses, ou qu'on en interpose une plus grande épaisseur totale dans le trajet du rayon, en les plaçant les unes à la suite des autres. Ce pouvoir est dirigé vers la droite de l'observateur, comme celui du sucre primitif en solution dans l'eau. Pour régulariser l'observation, j'ai fait verser et refroidir ainsi brusquement le sirop, dans une petite cuve rectangulaire terminée par des glaces minces à faces parallèles, dont l'intervalle avait été soigneusement mesuré dans les deux sens du rectangle (*). Les déviations imprimées à un même rayon simple se sont trouvées exactement proportionnelles aux épaisseurs que ces intervalles comprenaient, comme l'homogénéité apparente de la masse devait le faire présumer. L'évaluation absolue du pouvoir de cette masse exigeait la connaissance de sa densité. Pour l'obtenir, j'ai rempli avec le même sirop solidifiable un petit flacon dont j'avais préalablement déterminé le poids propre, et celui

(*) L'expérience que je rappelle ici est consignée dans mon *Mémoire sur la polarisation circulaire*, inséré au tome XIII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, pages 128 et suivantes. Les nombres sont les mêmes que j'emploie ici, seulement ils y sont discutés par une voie inverse. On y trouvera aussi, page 119, les expériences sur les solutions de sucre de canne pur que je mentionne ici dans la suite du raisonnement. Je profite de cette occasion pour corriger l'erreur d'un mot dans la page 131 de ce Mémoire, ligne 10 en remontant: au lieu de *plus fortes*, il faut lire *plus faibles*. La légitimité de cette correction devient évidente, d'après la comparaison des nombres auxquels s'applique la proposition énoncée.

de l'eau qu'il contenait à une température connue. L'ayant donc pesé de nouveau, après cette solidification, et défalqué son poids propre, le reste comparé au poids de l'eau m'a donné la densité du sirop solide que j'ai trouvé être 1,5092. Avec ce nombre pris pour δ, et les déviations α observées *sur le rayon rouge* à travers les épaisseurs l, j'ai calculé le pouvoir moléculaire de la masse solide sur ce même rayon, par la formule (1) du § 8; et en l'évaluant pour 100^{mm} j'ai trouvé :

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha}{l\delta} = +\ 42^{\circ},568.$$

Cela fait, j'ai pris un poids connu P de ce même sucre, et je l'ai dissous dans un poids E à peu près égal d'eau distillée, de sorte que sa proportion pondérale ε dans la solution était 0,50075. La densité δ du système mixte ainsi formé se trouva être 1,22676. Avec ces nombres, et la déviation α imprimée par ce système *au rayon rouge* à travers un tube l d'une longueur connue, j'ai calculé le pouvoir moléculaire du sucre dissous, par la formule (2) du § 14, en *le considérant comme à l'état de simple mélange dans le système mixte;* et l'évaluation faite comme ci-dessus pour une épaisseur de 100^{mm} m'a donné

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha\,(P+E)}{P\,l\delta} = +\ 44^{\circ},359.$$

A considérer ces expériences comme tout à fait rigoureuses, on devrait en conclure que le sucre ici étudié se combine avec une certaine proportion de l'eau dans laquelle on le dissout, et à laquelle il communique le pouvoir rotatoire; de manière que le groupe mixte ainsi formé serait spécifiquement un peu plus énergique que le groupe solide primitif. Plusieurs circonstances indépendantes des précédentes tendent à confirmer cette induction. Car d'abord, le sucre solide ainsi obtenu attire fortement l'humidité de l'air jusqu'à tomber en déliquescence; et, par cette imbibition, il se forme dans l'intérieur de sa masse des centres de cristallisation rayonnants qui détruisent promptement sa transparence quand

on le laisse ainsi exposé. Ces modifications, résultantes de son affinité pour l'eau, doivent donc s'y produire immédiatement quand il est dissous dans ce liquide. En outre, ayant observé autrefois des solutions aqueuses d'un même sucre de canne cristallisé, où j'avais introduit ce sucre en proportions pondérales diverses, depuis 0,25 jusqu'à 0,65, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_r$, calculé par la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, s'est trouvé progressivement un peu plus fort dans celles où la proportion d'eau était plus grande, ce qui est encore en concordance avec les résultats précédents. Néanmoins je n'oserais présenter ces analogies comme absolument décisives, parce que les expériences sur lesquelles elles se fondent sont anciennes, et peut-être moins minutieusement rigoureuses qu'on les pourrait faire aujourd'hui pour ce but spécial. Mais j'en rapporterai plus loin d'autres plus nombreuses et plus frappantes, où l'on verra, avec une entière évidence, le même résultat physique, c'est-à-dire la communication du pouvoir rotatoire à des liquides inactifs, par une substance active qu'on y dissout.

35. Le pouvoir rotatoire du sucre de canne pur, évalué d'après ses solutions aqueuses pour le rayon rouge et pour une épaisseur de 100^{mm}, m'a paru être, par la moyenne de plusieurs expériences,

$$[\alpha]_r = 54°,762.$$

Il est donc notablement plus fort que celui du même sucre décristallisé par la fusion que nous venons de considérer tout à l'heure. Pour savoir à quoi tient cette différence, j'ai fait préparer de nouvelles plaques de ce sucre décristallisé; et, les ayant dissoutes dans l'eau en proportion pondérale connue, j'ai soumis la solution à l'épreuve de l'inversion par l'acide chlorhydrique, pour connaître la proportion de sucre cristallisable qu'elles pouvaient renfermer, et savoir s'il s'y trouvait associé à d'autres sucres non intervertibles, mais doués du pouvoir rotatoire vers la droite ou vers la

gauche, qui se seraient modifiés ainsi pendant l'opération (*). J'ai trouvé qu'en effet une portion considérable du sucre primitif était restée intacte, car elle s'élevait jusqu'à 0,92 du poids de la masse totale dans l'échantillon que j'étudiais. Mais le reste de la masse auquel il était associé était dépourvu de pouvoir rotatoire. Ce dernier résultat s'accorde avec une expérience de M. Mitscherlich, par laquelle ce savant a constaté que le sucre de canne, chauffé à 160° dans un bain de chlorure de zinc, se transforme en un corps inactif en conservant sa transparence. Ce doit donc être cette portion modifiée de la masse totale qui, s'interposant entre ce qui reste de molécules cristallisables, et se solidifiant avec elles par l'effet du refroidissement brusque, les empêche de se grouper en cristaux de dimension sensible, et permet d'apercevoir la résultante de leurs pouvoirs moléculaires individuels. Cette résultante sera donc d'autant plus grande que l'action de la chaleur aura été plus ménagée, et c'était le cas de l'expérience que je rappelle; car on l'avait arrêtée aussi près que possible du terme nécessaire pour obtenir des plaques diaphanes non cristallisées. Mais on conçoit qu'une action plus vive ou plus prolongée, neutralisant une plus forte proportion du sucre employé, doit donner des masses douées d'un pouvoir rotatoire moindre : c'est ce qui a eu lieu dans la première expérience rapportée plus haut. Car en y appliquant le même principe, et considérant la masse obtenue alors comme composée de sucre cris-

(*) Le détail de ce procédé, ainsi que les formules nécessaires pour son application, ont été exposés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XV, pages 528, 534, 697 et suivantes. On peut voir aussi dans la même collection, tome XVI, page 619, la manière de s'en servir pour l'analyse quantitative des mélanges solides ou liquides dans lesquels le sucre de canne, cristallisable, est associé à des sucres incristallisables. La marche progressive de l'inversion opérée par divers acides a été considérée comparativement dans le tome XVII, page 755. On y a décrit les effets qu'ils produisent selon leur nature, la proportion employée, la température, et le temps pendant lequel on les laisse agir.

tallisable non altéré, associé à un système neutre, on trouve que la proportion pondérale de ce sucre, évaluée de même d'après la solution aqueuse, y était seulement de 0,81 (*).

(*) Cela se voit par les formules établies dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XVI, pages 619 et suivantes. Soit x la proportion pondérable de sucre de canne cristallisable contenue dans une masse solide, composée de ce sucre associé à d'autres sucres non intervertibles, exerçant la rotation vers la droite ou vers la gauche, et à un système quelconque de corps inactifs. Un poids quelconque p de cette masse est dissous dans un poids connu e d'eau distillée, et la solution, ayant la densité δ, est observée dans un tube de la longueur l où elle imprime au rayon rouge la déviation α. Si l'on nomme $[\alpha]'_r$ le pouvoir moléculaire de la masse primitive sur ce même rayon, et que l'on fasse par abréviation

$$\varepsilon = \frac{p}{p+e},$$

on aura par l'équation (2) du § 14

$$[\alpha]'_r = \frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}.$$

Maintenant, par les expériences d'inversion expliquées dans l'article cité des *Comptes rendus*, on détermine la portion S de la déviation α qui est produite par le sucre intervertible, conséquemment cristallisable, que la masse essayée renferme. Alors, en désignant par $[\alpha]_r$ le pouvoir rotatoire propre de cette sorte de sucre, sur le rayon rouge, pouvoir préalablement déterminé par des expériences directes, les formules citées donnent :

$$x = \frac{S}{\alpha}\,\frac{[\alpha]'_r}{[\alpha]_r}.$$

Concevons que le sucre cristallisable contenu dans la masse proposée y soit uniquement associé à des substances inactives ; alors la déviation observée α étant produite tout entière par cette sorte de sucre, les expériences d'inversion devront donner $S=\alpha$; et, par cette égalité, elles feront connaître que la circonstance dont il s'agit a lieu. On aura donc dans un tel cas

$$x = \frac{[\alpha]'_r}{[\alpha]_r}.$$

J'ai dit que la condition précédente $S=\alpha$ s'est trouvée sensiblement réalisée dans les expériences d'inversion que j'ai faites sur des plaques de sucre décristallisé par la chaleur. Admettant donc qu'il en ait été ainsi dans la première expérience que j'ai rapportée, où la masse active avait été préparée de la même manière, sauf l'application plus vive ou plus prolongée de la chaleur, la seconde expression de x lui sera applicable ; et, en y introduisant les nombres respectivement donnés pour $[\alpha]'_r$ et $[\alpha]_r$, on en tirera

$$x = \frac{44,359}{54,762} = 0,81,$$

36. Les térébenthines qui produisent des déviations de sens constant lorsqu'elles sont liquéfiées par la chaleur, puis ramenées par le refroidissement à un état visqueux où leurs parties sensibles sont presque privées de mouvements relatifs, peuvent être encore présentées comme exemple de corps qui exerceraient le pouvoir rotatoire à l'état solide; car la condensation que le refroidissement y opère augmentant ce pouvoir à épaisseur égale plutôt que de l'affaiblir, on ne peut douter qu'elles le conserveraient si on leur faisait subir une température artificielle assez basse pour les solidifier complétement; et déjà la température naturelle de nos hivers suffit pour les durcir considérablement sans que leur action s'éteigne ou semble s'affaiblir. Ces faits, et ceux plus évidents encore que je viens de rappórter sur le sucre de canne décristallisé, prouvent donc que l'état solide n'est nullement incompatible avec l'exercice du pouvoir rotatoire, comme des physiciens très-distingués l'avaient préjugé, contre toute vraisemblance, dans les premiers temps que ces phénomènes furent découverts (*); mais, comme je l'ai dit,

---

c'est-à-dire qu'elle devait contenir $\frac{81}{100}$ en poids de sucre cristallisable non modifié, comme je l'ai énoncé dans le texte. En effet, en traitant cette masse par les procédés du raffinage, on en a retiré une quantité considérable de sucre candi en cristaux; mais la proportion exacte de ce sucre ne pouvait être appréciée que par les expériences d'inversion, parce que dans les opérations qu'on emploie pour l'extraire matériellement, on en perd toujours une quantité notable, tant par destruction que par mélange avec les résidus non cristallisés.

(*) Cette idée avait été émise par sir John Herschel dans son *Traité de la lumière*, § 1046, et elle a été reproduite sans observation dans la traduction de cet ouvrage publiée à Paris; je ne puis donc la passer sous silence, venant d'un physicien si distingué. M. Herschel objectait que ni le camphre solide ni le sucre de canne cristallisé, observé suivant la direction d'un de ses axes, ne manifestent de pouvoir rotatoire, tandis que, d'un autre côté, le quartz cristallisé, qui exerce ce pouvoir à l'état solide, ne le manifeste plus étant fondu par la chaleur ou combiné avec la potasse. Mais les considérations que j'ai ici exposées rendent très-bien raison de ces faits. Dans le camphre solide, et dans le sucre de canne cristallisé, l'état cristallin développe des actions polarisantes dont l'énergie dissimule les effets du pouvoir rotatoire,

ils peuvent être rendus moins sensibles, ou complétement dissimulés, par les phénomènes de polarisation plus énergiques que la cristallisation développe quand elle accompagne la solidification. Par exemple, je n'ai jamais pu en observer de traces dans les échantillons de camphre solide les plus transparents, quoique ce même camphre agisse avec beaucoup d'énergie quand il est dissous dans l'alcool ou liquéfié isolément par la chaleur, et amené à l'état d'ébullition. Mais aussi, en étudiant l'action du camphre solide sur la lumière polarisée ou non polarisée, il est facile de reconnaître, par les modifications qu'il lui imprime, que les plus petits morceaux de cette substance qui semblent le mieux cristallisés extérieurement, ne sont, à l'intérieur, que des assemblages confus d'une infinité de petits cristaux tournés dans tous les sens, de manière à constituer de véritables mâcles; d'où l'on ne doit pas être surpris si l'action polarisante propre que ces cristaux exercent individuellement, dissimule les effets beaucoup plus faibles du pouvoir rotatoire des particules qui les composent.

J'ai cru quelquefois apercevoir des traces de ces effets moléculaires sur les directions des axes du sucre de canne cristallisé, mais je n'ai pas pu m'en procurer des morceaux assez gros et assez purs pour rendre ce résultat certain. J'ai vainement essayé aussi d'obtenir l'acide tartrique fondu en masses transparentes et solides, pour y faire les mêmes observations. Elles auraient eu en outre un autre genre d'intérêt; car le pouvoir rotatoire de cet acide dans ses solutions aqueuses s'affaiblit à température égale, à mesure que l'eau mise en sa présence diminue; et, comme on ne peut le liquéfier par la chaleur sans lui enlever, au moins temporairement, une portion de l'eau qui le constitue, on

en leur enlevant la lumière sur laquelle ils devraient s'exercer. Dans le quartz fondu on désagrége par la combinaison avec la potasse, on n'observe plus d'action rotatoire parce qu'elle n'y était pas moléculaire. C'était un résultat de sa constitution lamellaire que la désagrégation a détruit.



ne saurait prévoir si, étant refroidi et solidifié, dans ce nouvel état, il conserverait un pouvoir rotatoire appréciable. Mais il le recouvrerait indubitablement en reprenant l'eau, ou même sans une restitution complète de ce liquide, s'il était de nouveau rendu liquide par la chaleur seule, parce qu'elle accroît considérablement son pouvoir. Et, en effet, je l'ai trouvé très-énergique en l'observant ainsi, dans l'état de fusion, avant sa solidification spontanée. Si l'on rapproche ces résultats de ce que j'ai dit dans le § 11, sur les modifications temporaires que les molécules de cet acide éprouvent sous l'influence de la chaleur, on regardera, je crois, comme très-vraisemblable, que cette influence, combinée avec celle des proportions d'eau qu'on lui ajoute ou qu'on lui enlève, le transforme en autant de corps progressivement différents; et que cette mutabilité continue est la cause de la diversité des affinités chimiques qu'on lui a trouvées, dans le petit nombre de termes de ses transformations progressives où l'on a pu le saisir à l'état de combinaison définie.

37. Nous verrons plus loin ce singulier acide manifester, dans son action sur la lumière polarisée, des propriétés spéciales qui résultent des deux principes de modification que je viens d'indiquer. Mais avant de l'étudier ainsi par les caractères optiques qu'il imprime aux combinaisons dans lesquelles on l'engage, et d'en conclure la nature fixe ou variable de ces combinaisons, par les formules établies plus haut, je vais d'abord légitimer les applications de celles-ci, et en confirmer toutes les conséquences générales, par l'emploi d'un tout autre ordre de faits physiques, dont je n'ai fait aucun usage pour les établir, et qui s'accorde complétement avec elles dans ses résultats.

Addition.

Pendant l'impression de ce qui précède, j'ai tenté de réaliser la complète solidification des térébenthines pour

les motifs exposés § 36. J'ai réitéré deux fois cette expérience; et, quoique des circonstances accessoires, qui sont intervenues dans les résultats, aient empêché qu'ils ne fussent complétement propres au but que je m'étais proposé, ils ont présenté d'autres caractères assez curieux pour que je croie devoir les décrire.

J'ai opéré d'abord sur l'espèce de térébenthine dont j'ai mentionné les effets rotatoires dans le § 5. Elle était encore dans la même cuve rectangulaire où je les avais mesurées à la température de 7°,5, et j'en remplis en outre un petit flacon d'essai. Le tout fut placé dans un mélange réfrigérant, composé de chlorure de chaux cristallisé et de neige, dont la température descendit plus bas que 35° au-dessous de zéro. Après un séjour que l'on dut croire suffisamment prolongé, on retira le flacon d'essai; puis, ayant constaté à travers ses parois que la matière qu'il renfermait exerçait encore sur la lumière polarisée une action dont on ne chercha pas à déterminer le sens ni l'énergie, on le brisa à coups de marteau, et l'on trouva la masse intérieure cassée en fragments complétement solidifiés, semblables pour l'aspect au sucre d'orge, ou à la résine solide. Ceci reconnu, on retira la cuve rectangulaire, et l'on chercha à observer à travers ses parois le pouvoir qu'exerçait la masse intérieure qui était restée transparente. On la trouva encore de même sens qu'à l'état semi-fluide. Mais elle était évidemment modifiée par des phénomènes de polarisation analogues à ceux que la trempe produit dans le verre; et elle l'était inégalement dans les diverses portions de la masse totale. Comme la couche de vapeur glacée qui se déposait incessamment sur les parois extérieures de la cuve troublait leur transparence, et aurait pu même intervenir dans les résultats, on essuyait vivement ces parois avant d'observer. Or, après une de ces frictions, on entendit un coup sec, une sorte de craquement brusque, qui fit croire que la cuve était brisée. Mais ce n'était qu'un mouvement intestin de la matière intérieure, qui parut aus-

sitôt entièrement opaque et fendillée par mille fissures, de transparente qu'elle était restée jusqu'alors. A mesure qu'elle commença à reprendre la température extérieure, la transparence reparut, et avec elle le pouvoir rotatoire. Cette restitution, comme on devait s'y attendre, eut lieu d'abord près des surfaces externes; ce qui laissa voir que la masse centrale, encore solide, consistait en une sorte de noyau hérissé d'une infinité d'aiguilles fort longues, absolument pareilles à celles qui se développent dans beaucoup de substances lorsqu'elles cristallisent. Les mêmes phénomènes de craquement subit, suivi de brisure et d'opacité, puis de fusion partielle avec la constitution en aiguilles, se reproduisirent encore dans une seconde expérience où la même espèce de térébenthine fut soumise à un refroidissement un peu moins intense. M. Regnault m'a suggéré qu'il y aurait de l'intérêt à profiter de l'inégalité de la fusion pour tâcher d'isoler la portion de la masse qui se solidifie sous forme d'aiguilles, parce qu'on en extrairait probablement ainsi un produit défini dans ses proportions. Mais je me borne à mentionner cette idée ingénieuse, que d'autres expérimentateurs seraient plus en état que moi de réaliser.

Dans la seconde expérience dont je viens de parler, j'avais soumis à la même épreuve de refroidissement une autre variété de térébenthine qui exerçait aussi la déviation vers la droite dans son état primitif, mais avec une énergie moindre que la précédente. Elle atteignait aussi beaucoup plus difficilement la fusion complète quand on la chauffait au même degré; et, tant par ce défaut de mobilité relative que par sa nature propre, elle semblait conduire beaucoup moins bien la chaleur. Cette variété ne présenta aucun des phénomènes de solidification brusque que j'ai tout à l'heure décrits. Je ne crois même pas que la masse soit jamais devenue solide à l'intérieur. Car en débouchant le flacon où elle était renfermée, et essayant l'état de sa surface avec

une pointe métallique froide, on lui trouvait bien à la vérité l'apparence d'une croûte solide qui se laissait rayer et réduire en poudre; mais en la pressant vers l'intérieur, la masse cédait, comme si elle eût été préservée du refroidissement et de la solidification par cette enveloppe externe. C'est peut-être par une conséquence du même fait, que la déviation opérée par la masse totale parut sensiblement la même qu'avant d'avoir séjourné dans le mélange réfrigérant.

J'avais profité de la même occasion pour étudier l'effet du refroidissement sur quelques autres substances. Du sirop de dextrine très-dense soumis à une température qui était certainement inférieure à —35°, dans un très-petit flacon, y conserva l'état gommeux sans se solidifier. Un autre échantillon plus aqueux se gela complétement et devint d'un blanc mat comme la neige; mais après la fusion spontanée il n'avait rien perdu de son pouvoir. Un sirop de sucre de canne, interverti par l'acide chlorhydrique, puis neutralisé par du marbre bien pur, se solidifia facilement. Après avoir repris sa liquidité, il exerçait la déviation vers la gauche, comme précédemment. Cependant, d'après une remarque de M. Soubeiran, dont j'ai constaté l'exactitude, lorsque ce même sucre interverti se solidifie *par cristallisation*, il prend un pouvoir rotatoire vers la droite, comme je l'avais observé pour le sucre de raisin; et dès lors la liquéfaction dans l'eau, même associée aux acides les plus énergiques, ne peut plus lui ôter ce sens d'action. Ainsi, l'acte de la solidification seul n'a pas suffi pour modifier ce sucre interverti, comme sa cristallisation spontanée l'aurait fait. Il serait intéressant de savoir si cette différence de résultats lui est propre, ou si elle serait due à la présence du chlorure de chaux auquel il se trouvait ici associé.

(*La suite au cahier prochain.*)

RECHERCHES SUR LES PRODUITS DÉRIVÉS DE L'ÉTHER ACÉTIQUE PAR L'ACTION DU CHLORE, ET EN PARTICULIER SUR L'ÉTHER ACÉTIQUE PERCHLORURÉ;

PAR M. FÉLIX LEBLANC.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 20 novembre 1843.)

L'origine des recherches qui font l'objet de ce Mémoire remonte à l'époque où l'attention des chimistes fut si puissamment fixée par les travaux de M. Dumas sur l'acide chloracétique, et par ceux de M. Regnault relatifs à l'action du chlore sur les éthers. L'existence de l'acide chloracétique et celle d'un composé chloruré et privé d'hydrogène correspondant à l'éther ordinaire devait naturellement conduire à rechercher si l'action du chlore sur les éthers à oxacides, et en particulier sur l'éther acétique, était capable de s'étendre, sous de nouvelles influences, au delà des limites observées par M. Malaguti dans son beau travail sur les éthers composés. Au point de vue de la théorie, un intérêt véritable s'attachait à pouvoir dériver de l'éther acétique un produit final de chloruration dans lequel la totalité de l'hydrogène eût été enlevée et remplacée par une proportion équivalente de chlore. En effet, on pouvait, dans ce cas, espérer de reconnaître les liaisons qui auraient rattaché ce composé à la constitution de l'éther acétique, et, en outre, ses rapports avec l'acide chloracétique ($C^4Cl^6O^3,H^2O$) et l'éther perchloruré $C^4Cl^{10}O$.

En envisageant les éthers composés, comme formés d'éther ordinaire combiné à un acide, on trouve, dans les faits constatés par M. Malaguti, des arguments favorables à l'opinion que le chlore à l'ombre agit sur la base de l'éther composé, et non sur l'acide. Il y avait intérêt dès lors à obtenir des produits successifs de substitution du chlore à l'hydrogène, et de chercher à reconnaître par les réactions comment le partage du chlore fixé s'effectuait entre les éléments de l'éther et ceux de l'acide.

M. Dumas voulut bien m'encourager alors à entreprendre dans son laboratoire quelques recherches en partant de ce point de vue.

Après quelques essais, je parvins à dériver de l'éther acétique un produit cristallisé sous l'influence du chlore et avec le concours des rayons solaires directs. Ce produit, qui ne se forme qu'en petite quantité et dans des conditions difficiles à saisir, contient beaucoup de chlore, mais retient encore de l'hydrogène. Dans la saison et dans les circonstances où j'opérais, il me fut impossible de réaliser l'expulsion du dernier équivalent d'hydrogène de l'éther acétique (1). Sur ces entrefaites, parut le beau Mémoire de M. Malaguti sur l'éther chloroxalique. Devant ce travail si riche en faits importants, l'intérêt des nouveaux résultats obtenus depuis sur l'éther acétique s'affaiblit beaucoup.

Quoi qu'il en soit, je me décide à livrer maintenant à l'appréciation des chimistes les résultats de mon travail, sans vouloir leur attribuer à beaucoup près une valeur proportionnée à la peine qu'ils m'ont coûtée.

§ I. — *Action du chlore sur l'éther acétique sous l'influence de la lumière directe.*

L'éther acétique, préparé en grande quantité pour servir de point de départ à ces recherches, a été obtenu pur par le procédé indiqué par M. Liebig (*Bulletin de Pharmacie*, tome XIX; 1833). Il bouillait à la température fixe de 74 degrés centigrades. J'ai trouvé sa densité égale à 0,868 à la température de 24 degrés centigrades.

Exposé au soleil dans des flacons remplis de chlore sec, l'éther acétique peut détonner et laisser un dépôt de charbon lorsque l'insolation est forte. Pour que cet effet se produise, il faut que les proportions de chlore et d'éther employées soient à peu près de 8 équivalents de chlore pour 1 d'éther.

(1) Ce n'est en effet que sous l'influence d'une radiation solaire très-intense pendant l'été et en s'aidant d'une température de 110 à 120 degrés environ, qu'on parvient, après une action prolongée du chlore, à expulser la totalité de l'hydrogène de l'éther acétique, ainsi qu'on le verra plus bas.



Si la proportion de chlore est plus forte, et qu'on commence l'action à l'ombre, on peut ensuite exposer les flacons à l'action directe d'une lumière solaire très-intense sans qu'il y ait explosion; mais l'action finale du chlore dans ces circonstances donne des produits assez complexes. Parmi ceux-ci figurent l'acide chloracétique et le sesquichlorure de carbone; en outre, des huiles chlorées, pesantes et insolubles dans l'eau. Moins on a apporté de soins à dessécher le chlore, plus la proportion d'acide chloracétique peut être forte; les flacons traités par l'eau fournissent alors peu de matières insolubles, et il est facile d'extraire de la dissolution aqueuse l'acide chloracétique doué de tous ses caractères (1).

La présence de l'acide chloracétique peut provenir de deux causes différentes :

1°. L'humidité que peut encore retenir le chlore lorsqu'il a passé rapidement sur une colonne de chlorure de calcium, décompose les produits d'une chloruration avancée de l'éther acétique, et au nombre des produits de cette décomposition figure essentiellement l'acide chloracétique.

2°. L'éther acétique traité directement par le chlore à l'ombre donne naissance au commencement de la réaction à une certaine quantité d'acide acétique, et d'éther chlorhydrique, indépendamment de l'éther acétique bichloruré, ainsi que l'a constaté M. Malaguti. Or l'action finale du

---

(1) L'analyse d'un sel d'argent préparé avec cet acide a donné

Matière	0,371
Chlorure d'argent	0,147
Matière	0,755
Eau	0,008
Acide carbonique	0,247

d'où

	Trouvé.	Calculé ($C^4Cl^6O^3$, AgO).
Carbone	9,05	9,0
Hydrogène	0,10	0,0
Argent	29,80	29,8
Chlore et oxygène	61,00	61,2
	100,00	100,0

chlore sur l'acide acétique et sur l'éther chlorhydrique produit, comme on sait, d'une part, de l'acide chloracétique, d'autre part, du sesquichlorure de carbone C^4Cl^{12}. On reconnaît d'ailleurs dans le lavage des flacons la présence de l'acide oxalique, que l'on sait être l'un des produits qui accompagnent la formation de l'acide chloracétique lorsqu'on prépare cette substance au moyen de l'acide acétique et du chlore.

Les cristaux abondants d'acide chloracétique, déposés sur les parois des flacons, sont d'ailleurs faciles à reconnaître par leur forme. Par les motifs précédents, il a donc fallu renoncer à un mode d'action du chlore qui ne saurait fournir de résultats nets, et l'on a eu recours à l'éther acétique bichloruré de Malaguti, préparé à l'état de pureté, pour étudier les produits d'une chloruration plus avancée.

§ II. — *Action finale du chlore sur l'éther acétique bichloruré de Malaguti. Éther acétique perchloruré.*

On peut arriver, par l'action prolongée du chlore sur l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti,

$$C^4H^6O^3, C^4H^6Cl^4O,$$

à expulser la totalité de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et à lui substituer une quantité équivalente de chlore (1). Mais cette action est très-lente et très-pénible,

(1) L'éther chloruré $C^4H^6O^3, C^4H^6Ch^4O$ a été obtenu par le procédé indiqué par M. Malaguti. Sa densité était de 1,30 à + 15 degrés. Voici les résultats de son analyse :

Matière..........	0,409
Eau..............	0,151
Acide carbonique.	0,456

d'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	30,8	31,0
Hydrogène.......	4,1	3,8
Chlore..........	"	44,0
Oxygène.........	"	21,2

Ainsi que l'a observé M. Malaguti, cet éther se change, sous l'influence de la potasse, en dissolution alcoolique, en acétate de potasse et chlorure de potassium.

et pour être complète elle exige les plus fortes insolations de l'été et, en outre, le concours d'une température de 110 degrés au moins.

A cet effet, on place la liqueur dans une cornue dont la panse plonge en partie dans une dissolution très-concentrée de chlorure de calcium qu'on peut porter à l'ébullition; le reste de la surface de la cornue reçoit l'action directe des rayons solaires. En supposant qu'on opère sur une centaine de grammes, il faudra faire passer le courant de chlore dans ces circonstances pendant cent heures au moins pour arriver à un produit ne contenant plus qu'un équivalent d'hydrogène. L'action est encore plus lente quand il s'agit d'expulser ce dernier équivalent. A moins d'opérer à la lumière directe *pendant les chaleurs de l'été*, on ne parvient pas à atteindre ce dernier terme de chloruration. Mais avant d'arriver à l'expulsion de la totalité de l'hydrogène de la masse en expérience, on voit apparaître des cristaux blancs qui se déposent en abondance sur le dôme de la cornue et sont entraînés jusque dans le récipient qui communique avec la cornue. Ces cristaux ne sont autre chose que le sesquichlorure de carbone de Faraday, provenant de la destruction d'une partie de l'éther perchloruré. Il faut, néanmoins, continuer encore l'action jusqu'à ce que l'analyse de la liqueur n'indique plus d'hydrogène. On arrête alors la réaction, sans quoi l'on obtiendrait un produit par trop chargé de chlorure de carbone. Pour purifier le liquide chloruré obtenu, on commence par y faire passer un courant d'acide carbonique sec pour expulser la presque totalité du chlore et de l'acide chlorhydrique; on précipite ensuite par l'eau et on lave très-rapidement pour enlever une certaine quantité d'acide chloracétique dissous dans l'huile (1). On sépare le liquide huileux de l'eau avec une pipette et on expose l'huile, encore trouble, à une température de 100 degrés au bain d'huile pendant quelques instants. Elle s'éclaircit alors; on décante

(1) Sa présence provient ordinairement de l'imparfaite dessiccation du chlore.



de nouveau à la pipette et on expose le liquide dans le vide sec, en ayant le soin d'entourer la capsule qui le contient de quelques fragments de potasse caustique.

On obtient ainsi une matière dépouillée de chlore, d'acide chlorhydrique, d'eau et d'acide chloracétique, mais contenant encore plus ou moins de perchlorure de carbone en dissolution; ce dernier produit entrant en ébullition à une température inférieure à celle de l'éther acétique perchloruré, on peut l'expulser à peu près complétement en soumettant la liqueur à la distillation dans une cornue, et arrêtant l'opération lorsque le thermomètre a atteint 200 degrés environ.

La liqueur huileuse s'altérant rapidement au contact de l'air humide, surtout à chaud, on peut la soumettre à une nouvelle purification par l'eau et le vide sec, comme précédemment. On arrive ainsi à obtenir l'éther acétique perchloruré à un état de pureté satisfaisant. On voit, par l'énoncé des manipulations qui précèdent, que la préparation de l'éther acétique perchloruré par ce procédé est longue, pénible, et que sa purification entraîne nécessairement de grandes pertes de matière (1).

Propriétés. — L'éther acétique perchloruré est un liquide oléagineux incolore qui possède une densité de 1,79 à 25 degrés. Il ne se solidifie pas à une température inférieure à zéro. Son odeur est forte et pénétrante, et rappelle celle du chloral. Sa saveur est brûlante. A l'instant où il sort du vide, il est sans action sur le papier de tournesol et ne trouble pas immédiatement le nitrate d'argent; mais au bout de quelques instants l'acidité se développe, le papier rougit et le nitrate d'argent se trouble par suite d'une décomposition de la substance. L'éther acétique perchloruré bout vers

(1) On réussit mieux en soumettant l'éther chloracétique de M. Dumas à l'action du chlore; cette substance peut en effet se convertir en un produit identique avec l'éther acétique perchloruré, ainsi que nous le verrons plus bas. Les propriétés et les réactions exposées ci-dessus peuvent être constatées avec plus de netteté encore, en opérant sur l'éther acétique perchloruré dérivé de l'éther chloracétique par l'action du chlore.



245 degrés. Il est difficile d'empêcher que la substance n'éprouve un commencement de décomposition. La matière qui passe à la distillation a la même composition que le produit non distillé, lorsqu'on a eu le soin de le dépouiller préalablement de chlorure de carbone en le maintenant à une température de 150 à 180 degrés.

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas cette substance et ne lui communique aucune coloration.

Voici les résultats des analyses :

I. 1gr,047 de matière non distillée, mais chauffée à 180 degrés, ont donné 0,015 d'eau et 0,496 d'acide carbonique.

II. 0gr,912 de matière distillée ont donné 0,018 d'eau et 0,440 d'acide carbonique; 0,363 de la même matière ont donné 1,134 de chlorure d'argent.

III. 0gr,975 de matière distillée bouillant à 245 degrés, et analysée avec les plus grands soins pour éviter la présence de l'eau accidentelle, ont donné 0,003 d'eau et 0,475 d'acide carbonique; 0,381 de la même matière ont donné 1,198 de chlorure d'argent.

On déduit de ces nombres (1):

	I.	II.	III.
Carbone....	13,20	13,3	13,48
Hydrogène..	0,16	0,2	0,03
Chlore.....	"	77,1	77,57
Oxygène....	"	9,4	8,92
		100,0	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule $C^8Cl^{16}O^4$, qui représente l'éther acétique dont l'hydrogène aurait été complétement expulsé et remplacé par une quantité équivalente de chlore. Cette formule donne, en effet,

C^8.....	612	13,4
Cl^{16}....	3541	77,7
O^4.....	400	8,9
	4553	100,0

(1) Toutes les analyses qui sont rapportées dans ce travail ont été exécutées par l'ancienne méthode de combustion, sans faire intervenir un courant final d'oxygène. La combustion de tous les produits obtenus est en effet très-facile, et la simplicité des formules est d'ailleurs telle, que les petites erreurs de combustion ne pourraient faire naître aucune hésitation sur la véritable constitution des substances. De plus, l'influence de la correction provenant de l'admission du nouvel équivalent du carbone est si faible dans ces circonstances, que j'ai jugé superflu de rectifier les calculs des analyses.

L'action que le chlore exerce sur l'éther acétique perchloruré est remarquable. Nous voyons, en effet, apparaître dans cette circonstance un corps qui se produit dans une foule de cas sous l'influence de l'action prolongée du chlore : c'est le sesquichlorure de carbone de Faraday, C^4Cl^{12}. Il suffit de faire passer un courant de chlore sec dans une cornue contenant de l'éther acétique perchloruré maintenu à une température de 120 degrés et exposée au soleil, pour voir bientôt apparaître des cristaux blancs qui se subliment dans le col de la cornue et dans le récipient. La production de ces cristaux va sans cesse en augmentant.

Ces cristaux, recueillis, lavés à l'eau, puis extraits par cristallisation de leur dissolution dans l'éther, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,769 ont donné 0,008 d'eau et 0,279 d'acide carbonique.
II. 0gr,298 de matière ont donné 1,076 de chlorure d'argent.

D'où

Carbone...	10,03
Hydrogène.	0,10
Chlore.....	89,01
	99,14

La formule C^4Cl^{12} donne

C^4.....	305,7	10,3
Cl^{12}....	2656,0	89,6
	2961,7	99,9

Ainsi, sous l'influence du chlore, l'oxygène de l'éther acétique perchloruré peut lui-même être déplacé en vertu de la réaction suivante :

$$C^8Cl^{16}O^4 + Cl^8 - O^4 = C^8Cl^{24} = 2C^4Cl^{12}.$$

Les lessives alcalines concentrées exercent une action remarquable sur l'éther acétique perchloruré; elles le décomposent presque instantanément. La totalité du liquide huileux disparaît si le produit employé était pur, et il ne se forme que des sels de potasse solubles dans l'eau. Ces sels sont du chlorure de potassium et du chloracétate de potasse. Ce dernier est facile à reconnaître à sa cristallisation en longues fibres asbestoïdes, et à toutes ses propriétés.

L'eau et l'air humide exercent sur l'éther acétique perchloruré une action moins rapide, mais analogue à celle des dissolutions alcalines. La totalité du produit se change en acide chloracétique et acide chlorhydrique en vertu de l'équation suivante :

$$C^8Cl^{16}O^4 + H^4O^2 + 2H^2O = 2(C^4Cl^6O^3, H^2O) + H^4Cl^4.$$

Si l'on abandonne en effet, pendant quelques semaines, de l'éther acétique perchloruré dans une capsule, sous une cloche et au-dessus de quelques fragments de potasse non rougie, et de manière que le renouvellement de l'air humide se fasse lentement, on voit se développer au sein du liquide de beaux cristaux rhomboédriques. La liqueur finit par se prendre en masse. Ces cristaux peuvent être séparés de l'huile interposée en les comprimant entre des doubles de papier joseph préalablement privés d'humidité par le vide; puis on porte rapidement les cristaux dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique et de quelques fragments de potasse. Le peu d'huile que peuvent encore retenir les cristaux est absorbé par le papier sec, et on obtient ainsi de l'acide chloracétique bien cristallisé et doué de tous les caractères que lui a assignés M. Dumas.

I. 0gr,882 de ces cristaux ont donné 0,064 d'eau et 0,470 d'acide carbonique.

II. 0gr,35 d'une autre préparation ont donné 0,942 de chlorure d'argent. Ces cristaux, redissous dans l'eau, ont laissé quelques traces d'huile insoluble.

D'où

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone...	14,74	"	14,95
Hydrogène.	0,80	"	0,61
Chlore....	"	66,0	64,90
Oxygène...	"	"	19,54
	100,00		100,00

La petite quantité d'huile non transformée en cristaux n'a donné à l'analyse qu'une quantité insignifiante d'hydrogène; elle avait les caractères de l'éther acétique perchloruré non altéré : abandonnée de nouveau à l'action de

l'air humide, elle s'est prise en une masse cristalline formée d'acide chloracétique.

Pour contrôler la formule de l'éther acétique perchloruré, j'ai voulu déterminer la densité de sa vapeur. Mais, sur ce point, les résultats obtenus n'ont pas présenté, il faut l'avouer, la netteté désirable.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.	$0^{gr},791$
Volume du ballon.......	$177^{c.c.},5$
Température du bain....	310 degrés.
Thermomètre...........	27 degrés.
Baromètre..............	768 millim.
Gaz resté dans le ballon..	$1^{c.c.},5$

Le mercure a été un peu attaqué lors de son entrée dans le ballon en rompant la pointe.

La densité de la vapeur trouvée par l'expérience serait donc = 9,9; le calcul donnerait 12,5 en attribuant à l'éther acétique perchloruré le même mode de condensation qu'à l'éther acétique ordinaire.

Le dosage du chlore exécuté sur le liquide retiré du ballon a donné 76,8; le calcul donnerait 77,7.

L'éther acétique perchloruré paraît donc s'altérer à la température élevée que nécessite l'expérience. Faut-il admettre qu'il se transforme partiellement en un produit isomérique dont la condensation des éléments représenterait, non plus l'éther acétique perchloruré, mais l'aldéhyde perchlorurée (1)? C'est une question que je me vois forcé de laisser indécise pour le moment. Quoi qu'il en soit, je ne crois pas que le résultat de cette expérience, exécutée à une température si élevée, soit de nature à infirmer l'existence de l'éther acétique perchloruré comme corps bien défini.

§ III. — *Action du chlore sur l'éther chloracétique.*

Dans le but de reconnaître si l'éther chloracétique, soumis

---

(1) On se rappelle que les divers produits distillés possèdent la même composition que le produit non distillé, quand on a soumis préalablement celui-ci à l'action d'une température de 170 degrés. Ceux qui distillent les premiers sont plus fluides que le produit distillant vers 245 degrés.



à l'action du chlore, pouvait donner naissance à un produit identique avec l'éther acétique perchloruré précédent, j'ai commencé par préparer une certaine quantité d'acide chloracétique, d'après le procédé indiqué par M. Dumas. J'ai ensuite facilement éthérifié cet acide en le dissolvant dans l'alcool et chauffant après addition d'un peu d'acide sulfurique. Le liquide distillé, précipité par l'eau, fournit l'éther chloracétique qui n'a plus besoin que d'être séché sur du chlorure de calcium pour être tout à fait pur. 20 grammes d'acide chloracétique m'ont donné 14 à 15 grammes d'éther chloracétique pur.

Je commencerai par décrire ici quelques propriétés de cet éther qui n'avaient pas encore été constatées.

L'éther chloracétique possède une densité de 1,367, son point d'ébullition est parfaitement fixe à 164 degrés. Traité par une lessive de potasse, cet éther se transforme en chloracétate de potasse et en alcool.

J'ai tenu à déterminer la densité de vapeur de cet éther pour m'assurer qu'elle ne présentait aucune anomalie. En voici les résultats :

Excès de poids du ballon.	$0^{gr},733$
Thermomètre...........	$16^{o},8$
Baromètre...............	746 millim.
Température du bain....	206 degrés.
Volume du ballon.......	200 cent. cub.
Air resté dans le ballon..	1 cent. cub.
Poids du litre...........	$8^{gr},629$
Densité trouvée........	6,64

Le calcul donne

8 vol. de vapeur de carbone.	6,745
10 vol. d'hydrogène..........	0,688
6 vol. de chlore............	14,676
4 vol. d'oxygène...........	4,410

$$\text{Densité calculée} = \frac{26,519}{4} = 6,63$$

I. $0^{gr},480$ de matière retirée du ballon ont donné 1,064 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Chlore....	54,7	55,2

L'éther chloracétique, soumis à l'action du chlore, est attaqué vivement déjà à l'ombre; on a épuisé l'action à la lumière diffuse en chauffant le liquide vers la fin à 100 degrés.

Purifié par les mêmes moyens que l'éther acétique perchloruré, ce produit se présente sous la forme d'un liquide huileux insoluble dans l'eau, d'une densité de 1,692 à 24°,5. Il a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},545$ de matière ont donné 0,02 d'eau et 0,291 d'acide carbonique.
II. $0^{gr},378$ de matière ont donné 1,141 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé ($C^8 H^2 Cl^{14} O^4$).
Carbone....	14,7	14,80
Hydrogène..	0,4	0,35
Chlore......	74,5	75,00
Oxygène....	10,4	9,85
	100,0	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule de l'éther acétique dont le dernier équivalent aurait seul résisté à la substitution du chlore.

Ce produit, soumis à un courant de chlore sec sous la double influence des rayons solaires directs et d'une température de 110 degrés, perd son dernier équivalent d'hydrogène, fixe un nouvel équivalent de chlore pour se transformer en éther acétique perchloruré identique avec la substance qui a déjà été décrite sous ce nom.

Purifiée par les procédés indiqués plus haut, cette matière possède une densité de 1,78 à 22 degrés.

I. $0^{gr},844$ de cette matière ont donné 0,018 d'eau et 0,412 d'acide carbonique; 0,395 ont donné 1,225 de chlorure d'argent. (Il y a eu une petite perte.)

II. $1^{gr},055$ d'une nouvelle préparation ont donné 0,008 d'eau et 0,480 d'acide carbonique; 0,487 ont donné 1,523 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},975$ d'un produit distillant entre 240 et 250 degrés ont donné 0,003 d'eau et 0,475 d'acide carbonique; 0,381 ont donné 1,198 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone.....	13,5	13,4	13,50	13,40
Hydrogène...	0,2	0,1	0,03	0,00
Chlore......	76,5	77,2	77,60	77,70
Oxygène.....	0,0	0,0	0,00	0,00
	100,0	100,0	100,00	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule $C^8Cl^{16}O^4$ qui appartient à l'éther acétique perchloruré.

Toutes les propriétés et les réactions du produit final de l'action du chlore sur l'éther chloracétique coïncident d'ailleurs avec celles de l'éther acétique perchloruré préparé par une autre voie.

§ IV. — *Éther acétique chloruré cristallisé.*

Ce produit est l'un des premiers obtenus en commençant ce travail. Il s'est formé en exposant au soleil, dans des flacons remplis de chlore, l'éther acétique chloruré de M. Malaguti. On opérait alors en hiver, et les flacons sont demeurés plusieurs mois en expérience.

La substance retirée des flacons était un mélange d'un corps solide et d'une substance huileuse. On a commencé par laver les flacons à l'eau; le produit insoluble a été séparé, puis traité par une quantité d'éther au plus suffisante pour dissoudre les cristaux. On a alors deux couches: l'une est une dissolution éthérée très-dense; à la surface nage une huile. On sépare par la pipette et on abandonne à l'évaporation la solution éthérée; il se dépose des cristaux souillés encore d'une matière huileuse. En plaçant les cristaux sur des papiers non collés et les exposant au vide sec, on finit par obtenir une substance qui ne graisse plus le papier.

Ces cristaux sont un peu mous, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid ordinaire, très-solubles dans

l'éther, ne paraissent pas volatils sans altération; ils fondent au-dessous de 100 degrés.

I. $0^{gr},381$ de cette matière ont donné 0,017 d'eau et 0,203 d'acide carbonique; 0,1535 ont donné 0,465 de chlorure d'argent.

II. 0,346 d'une autre préparation ont donné 1,040 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone....	14,70	"	14,80
Hydrogène..	0,49	"	0,33
Chlore.....	74,70	74,1	75,00
Oxygène....	10,11	"	9,87
	100,00		100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$C^8 H^2 Cl^{14} O^4.$$

Les tentatives que j'ai faites depuis pour reproduire ces cristaux n'ont pas eu de succès. Les cristaux obtenus consistaient en un mélange où le chlorure de carbone $C^4 Cl^{12}$ était prédominant (1).

§ V. — *Produits intermédiaires de chloruration dérivés de l'éther acétique.*

Je rapporterai ici l'analyse de plusieurs produits de l'action du chlore sur l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti. Je n'entends pas attacher trop d'importance à des résultats qui coïncident avec des formules nettes, car ces divers produits s'altèrent par la distillation; on ne peut les purifier par cette voie, et l'on ne saurait, par conséquent, affirmer que la coïncidence avec la formule ne tient pas à un mélange de deux produits à des états de chloruration diffé-

(1) Ce mélange de matières cristallines, qui ne s'est pas prêté à la purification, a donné 83 pour 100 de chlore à l'analyse. Le sesquichlorure de carbone donne 89,6.



rents. Ce que je veux seulement faire remarquer, c'est que les analyses des différents produits s'accordent avec la formule de l'éther acétique; car la somme des équivalents de chlore et d'hydrogène reste toujours la même par rapport aux autres éléments.

On a exposé l'éther acétique chloruré de M. Malaguti pendant quelque temps à l'action d'un courant de chlore, en ne faisant tomber la lumière que sur une partie de la masse liquide, et en garantissant l'atmosphère supérieure de l'action de la lumière à l'aide d'un papier noir. La matière a été purifiée de la même manière que le produit de M. Malaguti. Elle possède l'odeur et la saveur de l'éther acétique chloruré $C^8H^{12}Cl^4O^4$.

I. 0gr,631 de matière ont fourni 0,158 d'eau et 0,582 d'acide carbonique.
II. 0gr,532 de matière ont donné 1,217 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	25,5	25,4
Hydrogène....	2,7	2,6
Chlore.......	56,4	55,2
Oxygène......	15,4	16,8
	100,0	100,0

Ces nombres s'approchent assez de la formule $C^8H^{10}Cl^6O^4$.

Ce produit a de l'intérêt en ce qu'il est isomérique avec l'éther chloracétique de M. Dumas. Il diffère, d'ailleurs, complétement de l'éther chloracétique par les propriétés; en effet, il ne donne pas d'acide chloracétique et d'alcool par les alcalis. Dans ces circonstances, il fournit du chlorure de potassium et des sels de potasse déliquescents, qui contiennent du chlore; en même temps il se produit un liquide chloré huileux à saveur sucrée, et qui résiste à l'action de la potasse (1).

(1) Dans l'espoir d'obtenir quelque éclaircissement sur la constitution des produits chlorurés qui prennent successivement naissance en partant

Éther acétique à 4 équivalents de chlore.

Voici l'analyse d'un nouveau produit huileux recueilli dans des flacons de chlore exposés à un soleil d'automne. Ces flacons avaient contenu de l'éther de M. Malaguti. (Purification accoutumée.)

I. 0gr,571 de matière ont donné 0,104 d'eau et 0,446 d'acide carbonique.

II. 0gr,434 de matière ont donné 1,110 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone....	21,60	21,6
Hydrogène..	2,02	1,8
Chlore.....	63,09	62,5
Oxygène....	13,29	14,1
	100,00	100,0

Ces résultats s'accordent assez bien avec la formule

$$C^8 H^8 Cl^8 O^4,$$

qui représente l'éther acétique ayant échangé 4 équivalents d'hydrogène contre 4 équivalents de chlore.

La densité de ce liquide, déterminée à la température de 25 degrés, est de 1,485.

---

de l'éther de M. Malaguti, et pour me rendre compte de la formation des produits obtenus par l'action des alcalis, j'ai été conduit à examiner l'action du chlore à l'ombre sur l'acide acétique à 1 atome d'eau. J'ai eu soin de dessécher le chlore aussi exactement que possible, en le faisant passer d'abord sur du chlorure de calcium, puis sur de la ponce humectée d'acide sulfurique; l'action est extrêmement lente lorsqu'on évite les rayons solaires directs, même en s'aidant d'une température de 100 degrés. L'action paraissant épuisée dans ces circonstances, on a fait passer pendant longtemps un courant d'acide carbonique sec à travers le liquide chauffé à 100 degrés. Le liquide ainsi obtenu est blanc, très-acide, un peu moins fluide que l'acide acétique dont il possède l'odeur; il ne trouble pas la dissolution de nitrate d'argent. Cet acide décompose les carbonates avec effervescence, et forme avec la potasse un sel déliquescent.

On a saturé ce liquide acide par l'oxyde d'argent humide, à l'aide d'une douce chaleur; on a filtré la liqueur étendue, et on a évaporé dans le vide. Les premiers cristaux qui se sont déposés contenaient un peu d'acétate

L'huile est décomposée par la potasse, en donnant du chlorure de potassium et des sels de potasse à acides chlorurés, au nombre desquels figure le chloracétate de potasse; il se forme, de plus, une nouvelle huile chlorurée.

Éther acétique à 5 équivalents de chlore.

Ce produit a été obtenu en traitant la matière précédente par le chlore au soleil, en chauffant le liquide et en ayant soin de garantir l'atmosphère supérieure de l'action de la lumière.

I. 0gr,559 de matière ont donné 0,068 d'eau et 0,380 d'acide carbonique.
II. 0gr,441 de matière ont donné 1,205 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	18,80	18,76
Hydrogène......	1,35	1,14
Chlore.........	67,40	67,84
Oxygène........	12,45	12,26
	100,00	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule $C^8H^6Cl^{10}O^4$, qui

---

d'argent; on les a séparés. La seconde cristallisation a fourni des petites écailles d'un blanc éclatant, mais excessivement altérables à la lumière; ce sel d'argent est plus soluble que l'acétate; il brûle en laissant pour résidu du chlorure d'argent.

I. 0gr,53 de matière ont donné 0,049 d'eau et 0,221 d'acide carbonique.

II. 0gr,349 du même sel, humectés d'alcool et chauffés, ont laissé pour résidu 0,244 de chlorure d'argent fondu.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	11,54	12,11
Hydrogène.......	1,02	0,98
Argent..........	52,7	53,50
Chlore et oxygène.	34,9	33,36
	100,00	100,00

Les résultats correspondent à la formule $C^4H^4Cl^2O^3$,AgO, qui représente le sel d'argent contenant l'acide acétique monochloruré, c'est-à-dire l'acide acétique ayant perdu 1 équivalent d'hydrogène et gagné 1 équivalent de chlore.

représente celle de l'éther acétique ayant perdu 5 équivalents d'hydrogène et fixé 5 équivalents de chlore.

Lorsqu'on décompose cet éther par la potasse en dissolution concentrée, on obtient, au nombre des produits de la réaction, une assez forte proportion de chloracétate de potasse. Cette circonstance pourrait porter à croire que l'action du chlore, à partir de l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti ($C^4H^6O^3,C^4H^6Cl^4O$), s'exerce de préférence sur l'hydrogène de l'acide, de telle sorte qu'il se formerait successivement des produits qui pourraient être représentés par les formules rationnelles suivantes :

(1) $C^4H^4Cl^2O^3, C^4H^6Ch^4O$,
(2) $C^4H^2Cl^4O^3, C^4H^6Ch^4O$,
(3) $C^4 \quad Cl^6O^3, C^4H^6Ch^4O$.

Dans cette manière de formuler, on se rendrait compte de l'isomérie du composé (1) avec l'éther chloracétique de M. Dumas. Ce dernier éther est représenté, comme on sait, par la formule rationnelle $C^4Cl^6O^3,C^4H^{10}O$. Son isomère contiendrait l'acide $C^4H^4Cl^2O^3$, acide qui existe et qu'on peut dériver de l'acide acétique, ainsi qu'on l'a vu plus haut.

Éther acétique à 6 équivalents de chlore.

La matière précédente, exposée au soleil dans des flacons pleins de chlore, a donné au bout de deux jours un produit huileux qui, purifié, a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,976 de matière ont donné 0,092 d'eau et 0,565 d'acide carbonique.

II. 0gr,744 de matière ont donné 2,203 de chlorure d'argent.

D'où

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	16,1	16,6
Hydrogène......	1,0	0,7
Chlore..........	73,0	72,0
Oxygène........	9,9	10,7
	100,0	100,0

Ces nombres s'accordent passablement avec la formule

$$C^8H^4Cl^{12}O^4,$$

qui diffère de l'éther acétique en ce que 6 équivalents d'hydrogène ont été éliminés et remplacés par 6 équivalents de chlore.

La densité du produit analysé a été trouvée de 1,698 à la température de 23°,5.

Après avoir terminé l'exposé de mes recherches, je vais essayer de résumer les principaux faits contenus dans ce Mémoire, et de les soumettre à une courte discussion.

On voit qu'en partant de l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti ($C^8H^{12}Cl^4O^4$), les analyses des produits successifs obtenus sous l'influence du chlore indiquent les composés suivants :

(1) $C^8H^{10}Cl^6O^4$,
(2) $C^8H^8Cl^8O^4$,
(3) $C^8H^6Cl^{10}O^4$,
(4) $C^8H^4Cl^{12}O^4$,
(5) $C^8H^2Cl^{14}O^4$,
(6) $C^8Cl^{16}O^4$.

L'hydrogène est donc successivement éliminé et remplacé par une quantité proportionnelle de chlore, et en continuant l'action on parvient à un produit final privé d'hydrogène, qui est l'éther acétique perchloruré.

Dans tous ces produits, la densité augmente à mesure que le chlore se fixe ; mais cette augmentation ne présente pas assez de régularité pour essayer d'en faire ressortir une loi simple pour les volumes spécifiques. La densité de l'éther acétique perchloruré est très-forte, son point d'ébullition très-élevé. Ce produit et le précédent $C^8H^2Cl^{14}O^4$ sont les seuls que l'on puisse reproduire avec certitude dans des circonstances connues, et qui offrent, par conséquent, le caractère de composés bien définis.

Le produit $C^8 H^2 Cl^{14} O^4$ s'obtient par l'action finale du chlore sur l'éther chloracétique à l'ombre; il est liquide. Nous avons vu qu'une autre substance offrant la même composition, mais affectant l'état solide, pouvait être dérivée de l'éther acétique par l'action du chlore; mais nous n'insisterons pas sur ce produit puisqu'il n'a pu être formé à volonté.

L'éther acétique perchloruré nous offre un produit complétement privé d'hydrogène et qui possède des caractères identiques, soit qu'on le dérive de l'éther acétique ou de l'éther chloracétique. Nous avons vu que sous l'influence de l'eau ou des alcalis il se transformait complétement en acide chloracétique.

Cette réaction offre quelque intérêt dans l'hypothèse de la conservation du type de l'éther acétique. Nous savons, en effet, que sous l'influence de l'hydrate de baryte et de la chaleur, l'éther acétique se convertit tout entier en acide acétique,

$$C^8 H^{16} O^4 + H^4 O^2 + 2\,Aq = 2(C^4 H^6 O^3, H^2O).$$

L'éther acétique bichloruré de M. Malaguti, sous l'influence de l'eau ou des alcalis, se convertit aussi en acide acétique en vertu de la réaction suivante :

$$C^8 H^{12} Ch^4 O^4 + H^4 O^2 + 2\,H^2 O = 2(C^4 H^6 O^3, H^2 O) + H^4 Cl^4.$$

L'éther acétique perchloruré se convertit tout entier, sous l'influence de l'eau, en acide chloracétique :

$$C^8 Cl^{16} O^4 + H^4 O^2 + 2\,H^2 O = 2(C^4 Cl^6 O^3, H^2 O) + H^4 Cl^4.$$

A moins de nier que l'acide acétique et l'acide chloracétique soient des corps qui se correspondent chimiquement, il faut reconnaître que les trois modes de décomposition que nous venons de signaler établissent une grande analogie entre l'éther acétique et ses dérivés par l'action du chlore, et militent par conséquent en faveur de l'opinion



de la conservation du type de l'éther acétique. Dans les équations qui précèdent, nous n'avons fait figurer que les formules brutes ; mais quelle que soit la formule rationnelle qu'on adopte pour l'éther acétique, il paraîtra naturel de l'appliquer également à l'éther acétique perchloruré.

Dans la théorie des types chimiques qui n'adopte pas l'opinion du dualisme des éléments dans les combinaisons, on considère l'éther acétique comme un groupement moléculaire de la forme

$$\begin{matrix} C^4H^6{}' \\ C^4H^{10} \end{matrix} O^4$$

produit par la substitution d'une molécule du métal C^4H^{10} (éthyle) à une molécule d'hydrogène H^2 soustraite à l'acide acétique $C^4H^8O^4$ lorsque cet acide réagit sur l'alcool $C^4H^{12}O^2$. L'éther acétique reste toujours un corps analogue à l'acétate de potasse, qui à ce point de vue serait représenté par la formule

$$\begin{matrix} C^4H^6O^4 \\ K \end{matrix} .$$

Les produits de l'action du chlore par substitution sur l'éther acétique fournissent des groupements analogues où les molécules élémentaires sont en même nombre également condensées à l'état de vapeur, et qu'on peut supposer associées de la même manière, puisque les réactions sont tout à fait comparables.

Si au contraire on conserve à l'éther acétique la formule rationnelle sous laquelle il est habituellement représenté, on sera conduit à poser les deux formules parallèles qui suivent :

Éther acétique	$C^4H^6O^3, C^4H^{10}O$,
Éther acétique perchloruré...	$C^4Cl^6O^3, C^4Cl^{10}O$.

Dans ce cas, on admettra que l'acide acétique et l'acide chloracétique préexistent dans leurs combinaisons, et que



l'eau agit seulement sur la base de l'éther composé. Cette hypothèse, en ce qui concerne l'éther acétique, s'accorde avec l'action exercée par les alcalis sur l'éther libre.

Il y aurait donc un intérêt, bien senti, au surplus, par les chimistes, de pouvoir soumettre l'éther perchloruré de M. Regnault à quelques réactions, pour s'assurer s'il y a ou non analogie entre les produits de décomposition de ce corps et ceux de l'éther ordinaire (1).

On est surpris de voir que l'éther acétique perchloruré n'est pas susceptible d'affecter l'état solide, tandis que l'acide chloracétique et l'éther perchloruré sont solides. De plus, l'éther chloroxalique de M. Malaguti $C^4 O^3, C^4 Cl^{10} O$, et l'éther carbonique perchloruré $CO^2, C^4 Cl^{10} O$ de M. Cahours, sont, comme on sait, solides à la température ordinaire.

En cherchant à rapprocher ces trois éthers chlorurés, on

---

(1) On sait que M. Malaguti avait annoncé dans son Mémoire sur l'éther chloroxalique que ses efforts avaient été stériles pour reproduire l'éther perchloruré de M. Regnault, afin d'étudier ce corps d'une manière approfondie. Depuis la lecture de ce Mémoire à l'Académie, M. Malaguti a fait connaître que de nouvelles tentatives lui avaient réussi, et qu'il avait pu reproduire l'éther perchloruré en quantité suffisante pour étudier ses réactions. La communication de M. Malaguti (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 2 janvier 1844) renferme l'énoncé de conclusions importantes, relatives à la constitution des éthers, et qui viendraient à l'appui de l'opinion qui consiste à nier la préexistence de l'éther $C^4 H^{10} O$ dans les éthers dits composés. Suivant M. Malaguti, l'éther perchloruré sort du type de l'éther ordinaire. Il arrive donc dans ce cas ce qui arrive pour l'éther méthylique soumis à l'action du chlore. En effet, suivant M. Regnault, l'éther méthylique perchloruré n'offre pas dans ses éléments la condensation qu'il devrait offrir dans l'hypothèse de la conservation du type $C^2 H^6 O$.

C'est précisément cette absence d'analogie entre l'éther perchloruré et l'éther ordinaire, qui conduit M. Malaguti à nier la préexistence de l'éther $C^4 H^{10} O$ dans les éthers à oxacides; car l'analogie entre l'éther oxalique et l'éther chloroxalique est telle, qu'on ne saurait admettre la préexistence de l'éther $C^4 H^{10} O$ dans l'éther oxalique, sans admettre celle de l'éther perchloruré $C^4 Cl^{10} O$ dans l'éther chloroxalique.

Le défaut de similitude des réactions de l'éther acétique perchloruré et de l'éther chloroxalique s'accorde avec cette opinion.

ne trouve pas de réaction caractéristique qui puisse établir entre eux une espèce de liaison. Ainsi l'on n'observe rien de comparable à l'action que la potasse exerce sur tous les éthers à oxacides, en régénérant l'acide et l'alcool.

Lorsqu'on se reporte aux produits de décomposition de l'éther chloroxalique de M. Malaguti, on voit que la potasse sous l'influence de l'eau exerce sur cette substance une action spéciale :

$$C^2O^3, C^4Cl^{10}O + H^6O^3 = C^2O^3 + C^4Cl^4O^4 + H^6Cl^6.$$

L'éther chloroxalique perd donc 3 équivalents de chlore, lesquels sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène pour constituer un nouvel acide.

L'éther carbonique perchloruré de M. Cahours paraît éprouver un mode différent de décomposition (1).

Faut-il, d'après ces faits, envisager chaque éther dit composé non plus comme une combinaison de base et d'acide, mais comme une molécule simple dans laquelle il n'y aurait pas lieu d'admettre la préexistence de l'éther? Cette molécule, sous l'influence du chlore, éprouverait des substitutions sans changer de type, ainsi que le démontre l'analogie des réactions, d'une part, entre l'éther acétique et ses dérivés par le chlore, d'autre part, entre l'éther oxalique et son dérivé, l'éther chloroxalique. On serait porté à admettre cette opinion, que plusieurs arguments pourraient appuyer; mais

(1) L'action de la potasse en dissolution plus ou moins concentrée sur l'éther carbonique perchloruré ne m'a pas offert de résultats bien constants, eu égard à la proportion de chlorure de potassium formé. Les nombres obtenus, toutefois, ont été assez éloignés de ceux qu'on aurait obtenus en admettant une décomposition analogue à celle de l'éther chloroxalique de M. Malaguti.

La décomposition ne paraît pas non plus analogue à celle de l'éther acétique perchloruré; ainsi, je n'ai pas pu constater dans la réaction la présence du chloracétate de potasse, sel bien reconnaissable à sa cristallisation en fibres asbestoïdes. En outre, l'ébullition avec la potasse en excès n'a fourni ni chloroforme ni acide formique, circonstance qui, d'après M. Dumas, exclut l'existence du chloracétate de potasse.



de nouvelles et plus décises expériences sont encore nécessaires pour éclaircir ce point important. Je me borne à poser ici cette question qui n'est peut-être pas susceptible d'une solution rigoureuse dans l'état actuel de la science. Dans ce travail, ma tâche se sera bornée à ajouter quelques nouveaux faits à l'histoire de l'éther acétique. Ces faits, si je ne m'abuse, s'accordent avec les vues introduites dans la science par M. Dumas, et avec les belles analogies signalées par M. Malaguti.

Quant à la production du sesquichlorure de carbone $C^4 Cl^{12}$ aux dépens de l'éther acétique perchloruré sous l'influence du chlore, il me semble qu'elle doit être envisagée comme le résultat d'une destruction plutôt que comme une substitution véritable. Le sesquichlorure de carbone se forme, en effet, dans une multitude de circonstances. La liqueur des Hollandais, l'éther chlorhydrique, l'éther, l'acide valérianique, etc., peuvent également en fournir sous l'influence prolongée du chlore. La stabilité de ce produit est d'ailleurs telle, qu'il est plutôt assimilable aux composés de la chimie minérale qu'aux molécules organiques.

Conclusions.

Les principaux faits rapportés dans ce travail conduisent aux conclusions suivantes :

1°. L'action du chlore sur l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti continue sous l'influence de la lumière et produit successivement différents composés qui se représentent tous par de l'éther acétique ayant perdu de l'hydrogène et fixé une quantité proportionnelle de chlore.

2°. Le produit final de l'action du chlore sur l'éther acétique est l'éther acétique perchloruré $C^8 Cl^{16} O^4$.

Ce produit peut être obtenu également par l'action du chlore sur l'éther chloracétique.

3°. L'éther acétique perchloruré, sous l'influence de

l'eau ou des alcalis hydratés, se transforme en acide chloracétique et acide chlorhydrique.

4°. L'éther acétique perchloruré, sous l'influence du chlore, peut perdre son oxygène, absorber du chlore et se transforme alors en sesquichlorure de carbone.

MÉMOIRE SUR LE MAGNÉTISME TERRESTRE;

PAR M. AIMÉ.

(Extrait.)

En 1841, l'Académie des Sciences m'ayant chargé d'entreprendre à Alger une série d'observations magnétiques, d'après un plan général proposé par la Société royale de Londres, des instruments identiques à ceux employés dans les observatoires anglais furent mis à ma disposition. Le Mémoire que je présente contient les résultats obtenus par un travail de dix-neuf mois consécutifs, et renferme toutes les séries d'observations simultanées dont les époques avaient été indiquées à l'avance par la Société royale. Comme il n'est pas possible de donner ici ces observations simultanées, malgré toute l'importance qu'elles peuvent avoir, je vais me borner à indiquer quelques résultats généraux, nécessaires pour bien faire connaître la force magnétique terrestre telle qu'elle existe aujourd'hui à Alger.

TABLEAU des variations moyennes du minimum au maximum de déclinaison de chaque mois, et des heures moyennes du maximum et minimum.

MOIS.	NOMBRE de jours d'observation.	ÉCART moyen en divisions de l'échelle.	HEURES du minimum.	HEURES du maximum.	ÉCART moyen en minutes et secondes.
Juin 1841...	17	77	6h38m matin.	2h 4m soir.	10m 58s
Juillet......	17	67	7.35 matin.	1.36 soir.	9 34
Août.	1	77	7.35 matin.	2.20 soir.	10 58
Septembre. .	2	62	8.10 matin.	0.30 soir.	8 52
Octobre.....	3	56	8.15 matin.	0.58 soir.	8 1
Novembre...	15	35	8.44 matin.	0.50 soir.	5 0
Décembre...	9	32	8.54 matin.	0.17 soir.	4 34
Janvier 1842.	4	34	8.30 matin.	0.43 soir.	4 52
Février	3	30	8. 7 matin.	0.33 soir.	4 17
Mars.	1	64	8.30 matin.	1.30 soir.	9 9
Avril.	1	72	8.30 matin.	0.35 soir.	10 18
Mai	2	63	8. 5 matin.	1.15 soir.	9 0
Juin.........	2	63	7.40 matin.	1.20 soir.	9 0
Juillet......	2	67	8. 2 matin.	2. 0 soir.	9 34
Août	1	57	8.20 matin.	1.50 soir	8 9
Septembre. .	1	70	7.30 matin.	1.10 soir.	10 1
Octobre.....	1	62	8.25 matin.	1.30 soir.	8 52
Novembre...	1	32	7. 0 matin.	1. 0 soir.	4 34
Décembre...	3	34	8.50 matin.	11.53 matin.	4 52

L'écart minimum dans ces dix-neuf mois d'observation a eu lieu le 22 novembre 1841 ; il a été de 2m 16s.

L'écart maximum est arrivé le 9 juin 1841 ; il a été de 15m 2s.

Le tableau précédent nous montre :

1°. Que le minimum de déclinaison diurne est sujet à un déplacement annuel ; que dans les jours les plus longs il arrive à 7 heures, et dans les plus courts à 8 heures 30 minutes ;

2°. Que le maximum suit une marche inverse, puisque

dans les jours les plus longs il a lieu vers 2 heures après midi, et que dans les plus courts il arrive vers midi et quelques minutes ;

3°. Que l'amplitude de l'écart varie avec les saisons : en hiver il est ordinairement de quatre à cinq minutes, et en été de neuf à dix minutes.

Il existe une correspondance remarquable entre les températures de la surface du globe et les déclinaisons : ainsi le minimum et le maximum de température éprouvent des déplacements analogues à ceux que l'on vient d'indiquer. Pendant l'hiver le minimum arrive plus tard et le maximum plus tôt qu'en été. La différence entre les températures extrêmes d'un même jour est plus grande en été qu'en hiver.

La variation moyenne de la déclinaison est plus forte à Paris qu'à Alger, et l'on sait depuis longtemps que la grandeur de cette variation diminue à mesure qu'on s'approche de l'équateur. Une semblable diminution se remarque pour les températures.

Le parallélisme entre les variations de température et celles de déclinaison a lieu encore dans les îles éloignées des continents. Plusieurs observations tendent à prouver qu'à latitude égale, les variations de température et de déclinaison sont moins fortes que sur les continents.

Dans leur station près des pôles, MM. Lottin et Bravais ont reconnu que quand le soleil disparaît de l'horizon en hiver, les variations de déclinaison ne sont guère que de quatre à cinq minutes ; elles sont, au contraire, de plus de quinze minutes quand le soleil revient produire des variations quotidiennes de température par son lever et son coucher.

D'après ce qui précède, je pense que les variations diurnes de déclinaison peuvent généralement être considérées comme la conséquence des changements de température du jour et de la nuit.

Si cette manière de voir est exacte, on devra trouver, à l'époque des éclipses de soleil, une déviation dans la course diurne habituelle de l'aiguille de déclinaison. Quand l'éclipse arrivera dans la matinée, la courbe qui représente la marche de l'aiguille éprouvera une inflexion et restera horizontale pendant l'occultation. Si l'éclipse a lieu dans l'après-midi, la courbe descendra rapidement et tendra à se rapprocher de la direction qu'elle prend ordinairement au coucher du soleil.

La comparaison d'observations faites dans la zone où l'éclipse sera totale, et dans celle où l'éclipse ne sera que partielle ou même nulle, mettra en mesure de reconnaître comment un refroidissement produit dans des régions au nord ou au sud, à l'est ou à l'ouest du lieu de l'observation, modifie la marche d'une aiguille.

Si les variations de température à la surface de la terre agissent sur la déclinaison, elles doivent probablement agir sur l'inclinaison et l'intensité. Il sera donc important d'étudier simultanément la marche des instruments imaginés pour accuser les variations de ces deux autres éléments.

TABLEAU des heures auxquelles arrivent les déclinaisons égales aux moyennes générales des différents mois de l'année.

MOIS.	NOMBRES DE JOURS d'observations faites de cinq en cinq minutes pendant vingt-quatre heures.	HEURES MOYENNES du matin.	HEURES MOYENNES du soir.
Juin 1841..........	7	10^h35^m	7^h30^m
Juillet............	5	10 0	6. 0
Août.............	.....	.....	....
Septembre.........	2	10.10	6.40
Octobre...........	1	10.25	....
Novembre.........	13	9 55	5.35
Décembre.........	9	9.55	5.30
Janvier 1842.......	1	9 45	....
Février...........	3	10. 0	....
Mars..............	1	10. 0	....
Avril..............	1	10. 0	....
Mai...............	2	10.40	7. 0
Juin...............	1	10. 0	....
Juillet...........	2	10 40	....
Août..............	1	10.30	5.50
Septembre........	1	9.40	....
Octobre...........	1	10.10	6.40
Novembre.........	1	9. 0	5.35
Décembre..........	1	9.40	....

On voit, par ce tableau, que la moyenne déclinaison diurne oscille autour de celle de 10 heures du matin.

Dans les mois où les jours sont les plus courts, elle correspond à une observation comprise entre 9 et 10 heures, et, à l'époque des équinoxes, à l'observation de 10 heures.

Vers les jours les plus longs, elle correspond à une observation comprise entre 10 et 11 heures.

On serait bien près de la vérité si l'on admettait que d'un mois au suivant, l'heure de la déclinaison moyenne varie de 10 minutes; qu'au solstice d'hiver, la déclinaison moyenne arrive à 9^h30^m, et qu'à celui d'été, elle a lieu à 10^h30^m.

l'eau agit seulement sur la base de l'éther composé. Cette hypothèse, en ce qui concerne l'éther acétique, s'accorde avec l'action exercée par les alcalis sur l'éther libre.

Il y aurait donc un intérêt, bien senti, au surplus, par les chimistes, de pouvoir soumettre l'éther perchloruré de M. Regnault à quelques réactions, pour s'assurer s'il y a ou non analogie entre les produits de décomposition de ce corps et ceux de l'éther ordinaire (1).

On est surpris de voir que l'éther acétique perchloruré n'est pas susceptible d'affecter l'état solide, tandis que l'acide chloracétique et l'éther perchloruré sont solides. De plus, l'éther chloroxalique de M. Malaguti $C^4O^3, C^4Cl^{10}O$, et l'éther carbonique perchloruré $CO^2, C^4Cl^{10}O$ de M. Cahours, sont, comme on sait, solides à la température ordinaire.

En cherchant à rapprocher ces trois éthers chlorurés, on

(1) On sait que M. Malaguti avait annoncé dans son Mémoire sur l'éther chloroxalique que ses efforts avaient été stériles pour reproduire l'éther perchloruré de M. Regnault, afin d'étudier ce corps d'une manière approfondie. Depuis la lecture de ce Mémoire à l'Académie, M. Malaguti a fait connaître que de nouvelles tentatives lui avaient réussi, et qu'il avait pu reproduire l'éther perchloruré en quantité suffisante pour étudier ses réactions. La communication de M. Malaguti (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 2 janvier 1844) renferme l'énoncé de conclusions importantes, relatives à la constitution des éthers, et qui viendraient à l'appui de l'opinion qui consiste à nier la préexistence de l'éther $C^4H^{10}O$ dans les éthers dits composés. Suivant M. Malaguti, l'éther perchloruré sort du type de l'éther ordinaire. Il arrive donc dans ce cas ce qui arrive pour l'éther méthylique soumis à l'action du chlore. En effet, suivant M. Regnault, l'éther méthylique perchloruré n'offre pas dans ses éléments la condensation qu'il devrait offrir dans l'hypothèse de la conservation du type C^2H^6O.

C'est précisément cette absence d'analogie entre l'éther perchloruré et l'éther ordinaire, qui conduit M. Malaguti à nier la préexistence de l'éther $C^4H^{10}O$ dans les éthers à oxacides; car l'analogie entre l'éther oxalique et l'éther chloroxalique est telle, qu'on ne saurait admettre la préexistence de l'éther $C^4H^{10}O$ dans l'éther oxalique, sans admettre celle de l'éther perchloruré $C^4Cl^{10}O$ dans l'éther chloroxalique.

Le défaut de similitude des réactions de l'éther acétique perchloruré et de l'éther chloroxalique s'accorde avec cette opinion.

ne trouve pas de réaction caractéristique qui puisse établir entre eux une espèce de liaison. Ainsi l'on n'observe rien de comparable à l'action que la potasse exerce sur tous les éthers à oxacides, en régénérant l'acide et l'alcool.

Lorsqu'on se reporte aux produits de décomposition de l'éther chloroxalique de M. Malaguti, on voit que la potasse sous l'influence de l'eau exerce sur cette substance une action spéciale :

$$C^2O^3, C^4Cl^{10}O + H^6O^3 = C^2O^3 + C^4Cl^4O^4 + H^6Cl^6.$$

L'éther chloroxalique perd donc 3 équivalents de chlore, lesquels sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène pour constituer un nouvel acide.

L'éther carbonique perchloruré de M. Cahours paraît éprouver un mode différent de décomposition (1).

Faut-il, d'après ces faits, envisager chaque éther dit composé non plus comme une combinaison de base et d'acide, mais comme une molécule simple dans laquelle il n'y aurait pas lieu d'admettre la préexistence de l'éther? Cette molécule, sous l'influence du chlore, éprouverait des substitutions sans changer de type, ainsi que le démontre l'analogie des réactions, d'une part, entre l'éther acétique et ses dérivés par le chlore, d'autre part, entre l'éther oxalique et son dérivé, l'éther chloroxalique. On serait porté à admettre cette opinion, que plusieurs arguments pourraient appuyer; mais

(1) L'action de la potasse en dissolution plus ou moins concentrée sur l'éther carbonique perchloruré ne m'a pas offert de résultats bien constants, eu égard à la proportion de chlorure de potassium formé. Les nombres obtenus, toutefois, ont été assez éloignés de ceux qu'on aurait obtenus en admettant une décomposition analogue à celle de l'éther chloroxalique de M. Malaguti.

La décomposition ne paraît pas non plus analogue à celle de l'éther acétique perchloruré; ainsi, je n'ai pas pu constater dans la réaction la présence du chloracétate de potasse, sel bien reconnaissable à sa cristallisation en fibres asbestoïdes. En outre, l'ébullition avec la potasse en excès n'a fourni ni chloroforme ni acide formique, circonstance qui, d'après M. Dumas, exclut l'existence du chloracétate de potasse.



TABLEAU des variations moyennes du minimum au maximum de déclinaison de chaque mois, et des heures moyennes du maximum et minimum.

MOIS.	NOMBRE de jours d'observation.	ÉCART moyen en divisions de l'échelle.	HEURES du minimum.	HEURES du maximum.	ÉCART moyen en minutes et secondes.
Juin 1841...	17	77	6h38m matin.	2h 4m soir.	10m 58s
Juillet......	17	67	7.35 matin.	1.36 soir.	9 34
Août.	1	77	7.35 matin.	2.20 soir.	10 58
Septembre. .	2	62	8.10 matin.	0.30 soir.	8 52
Octobre.....	3	56	8.15 matin.	0.58 soir.	8 1
Novembre...	15	35	8.44 matin.	0.50 soir.	5 0
Décembre...	9	32	8.54 matin.	0.17 soir.	4 34
Janvier 1842.	4	34	8.30 matin.	0.43 soir.	4 52
Février	3	30	8. 7 matin.	0.33 soir.	4 17
Mars........	1	64	8.30 matin	1.30 soir.	9 9
Avril........	1	72	8.30 matin.	0.35 soir.	10 18
Mai	2	63	8. 5 matin.	1.15 soir.	9 0
Juin..........	2	63	7.40 matin.	1.20 soir.	9 0
Juillet......	2	67	8. 2 matin.	2. 0 soir.	9 34
Août	1	57	8.20 matin.	1.50 soir	8 9
Septembre. .	1	70	7.30 matin.	1.10 soir.	10 1
Octobre.....	1	62	8.25 matin.	1.30 soir.	8 52
Novembre...	1	32	7. 0 matin.	1. 0 soir.	4 34
Décembre...	3	34	8.50 matin.	11.53 matin.	4 52

L'écart minimum dans ces dix-neuf mois d'observation a eu lieu le 22 novembre 1841 ; il a été de 2m 16s.

L'écart maximum est arrivé le 9 juin 1841 ; il a été de 15m 2s.

Le tableau précédent nous montre :

1°. Que le minimum de déclinaison diurne est sujet à un déplacement annuel ; que dans les jours les plus longs il arrive à 7 heures, et dans les plus courts à 8 heures 30 minutes ;

2°. Que le maximum suit une marche inverse, puisque

dans les jours les plus longs il a lieu vers 2 heures après midi, et que dans les plus courts il arrive vers midi et quelques minutes;

3°. Que l'amplitude de l'écart varie avec les saisons : en hiver il est ordinairement de quatre à cinq minutes, et en été de neuf à dix minutes.

Il existe une correspondance remarquable entre les températures de la surface du globe et les déclinaisons : ainsi le minimum et le maximum de température éprouvent des déplacements analogues à ceux que l'on vient d'indiquer. Pendant l'hiver le minimum arrive plus tard et le maximum plus tôt qu'en été. La différence entre les températures extrêmes d'un même jour est plus grande en été qu'en hiver.

La variation moyenne de la déclinaison est plus forte à Paris qu'à Alger, et l'on sait depuis longtemps que la grandeur de cette variation diminue à mesure qu'on s'approche de l'équateur. Une semblable diminution se remarque pour les températures.

Le parallélisme entre les variations de température et celles de déclinaison a lieu encore dans les îles éloignées des continents. Plusieurs observations tendent à prouver qu'à latitude égale, les variations de température et de déclinaison sont moins fortes que sur les continents.

Dans leur station près des pôles, MM. Lottin et Bravais ont reconnu que quand le soleil disparaît de l'horizon en hiver, les variations de déclinaison ne sont guère que de quatre à cinq minutes; elles sont, au contraire, de plus de quinze minutes quand le soleil revient produire des variations quotidiennes de température par son lever et son coucher.

D'après ce qui précède, je pense que les variations diurnes de déclinaison peuvent généralement être considérées comme la conséquence des changements de température du jour et de la nuit.

Si cette manière de voir est exacte, on devra trouver, à l'époque des éclipses de soleil, une déviation dans la course diurne habituelle de l'aiguille de déclinaison. Quand l'éclipse arrivera dans la matinée, la courbe qui représente la marche de l'aiguille éprouvera une inflexion et restera horizontale pendant l'occultation. Si l'éclipse a lieu dans l'après-midi, la courbe descendra rapidement et tendra à se rapprocher de la direction qu'elle prend ordinairement au coucher du soleil.

La comparaison d'observations faites dans la zone où l'éclipse sera totale, et dans celle où l'éclipse ne sera que partielle ou même nulle, mettra en mesure de reconnaître comment un refroidissement produit dans des régions au nord ou au sud, à l'est ou à l'ouest du lieu de l'observation, modifie la marche d'une aiguille.

Si les variations de température à la surface de la terre agissent sur la déclinaison, elles doivent probablement agir sur l'inclinaison et l'intensité. Il sera donc important d'étudier simultanément la marche des instruments imaginés pour accuser les variations de ces deux autres éléments.

TABLEAU des heures auxquelles arrivent les déclinaisons égales aux moyennes générales des différents mois de l'année.

MOIS.	NOMBRES DE JOURS d'observations faites de cinq en cinq minutes pendant vingt-quatre heures.	HEURES MOYENNES du matin.	HEURES MOYENNES du soir.
Juin 1841	7	10^h35^m	7^h30^m
Juillet	5	10 0	6. 0
Août	.....	.....	....
Septembre	2	10.10	6.40
Octobre	1	10.25	....
Novembre	13	9 55	5.35
Décembre	9	9.55	5.30
Janvier 1842	1	9 45	....
Février	3	10. 0	....
Mars	1	10. 0	....
Avril	1	10. 0	....
Mai	2	10.40	7. 0
Juin	1	10. 0	....
Juillet	2	10 40	....
Août	1	10.30	5.50
Septembre	1	9.40	....
Octobre	1	10.10	6.40
Novembre	1	9. 0	5.35
Décembre	1	9.40	....

On voit, par ce tableau, que la moyenne déclinaison diurne oscille autour de celle de 10 heures du matin.

Dans les mois où les jours sont les plus courts, elle correspond à une observation comprise entre 9 et 10 heures, et, à l'époque des équinoxes, à l'observation de 10 heures.

Vers les jours les plus longs, elle correspond à une observation comprise entre 10 et 11 heures.

On serait bien près de la vérité si l'on admettait que d'un mois au suivant, l'heure de la déclinaison moyenne varie de 10 minutes; qu'au solstice d'hiver, la déclinaison moyenne arrive à 9^h30^m, et qu'à celui d'été, elle a lieu à 10^h30^m.

C'est d'après cette règle que devrait se conduire un observateur qui n'aurait que le temps nécessaire pour prendre une seule mesure de déclinaison absolue.

Comparaison des valeurs moyennes diurnes obtenues par trois méthodes différentes.

La déclinaison moyenne diurne s'obtient ordinairement en prenant la demi-somme des valeurs minimum et maximum de la déclinaison. Il est beaucoup plus exact d'observer de 5 en 5 minutes, pendant vingt-quatre heures, et de prendre la moyenne des résultats obtenus ; mais il n'est souvent pas possible d'avoir recours à cette méthode. Pour savoir quelle différence donnaient les deux méthodes, on a observé, dans le mois de juin 1841, la boussole de variation pendant sept jours de suite, de 5 en 5 minutes. La moyenne totale ayant été comparée à la moyenne des demi-sommes des maximum et minimum quotidiens, on a vu que cette dernière surpassait la première de 25 secondes.

La même opération a été faite cinq mois après, en novembre 1841. Du 11 au 15 inclusivement, la moyenne, déduite des maximum et minimum quotidiens, a été trop forte de 1^m43^s. Du 21 au 28 inclusivement, cette même moyenne a été trop grande de 1^m8^s.

On a ensuite comparé la moyenne des observations de 10^h30^m, du mois de juin, à la moyenne totale des observations prises de 5 en 5 minutes, et la différence n'a pas dépassé 1 seconde.

Les observations de 9^h40^m du mois de novembre ont donné, pour la première série, un nombre trop faible de 17 secondes, et, pour la seconde série, de 25 secondes.

Ce résultat montre que la méthode la plus commode de déterminer la déclinaison moyenne mensuelle est de prendre la déclinaison moyenne de 9^h30^m en décembre, celle de 9^h40^m en janvier, etc., conformément à la règle indiquée plus haut.

La remarque précédente, faite pour Alger, doit être modifiée pour d'autres lieux, et surtout pour ceux situés à des latitudes différentes, car la grandeur de l'oscillation horaire de la déclinaison moyenne diminue à mesure qu'on s'approche de l'équateur.

TABLEAU des déclinaisons absolues de chaque mois, depuis juin 1841 *jusqu'en janvier* 1843.

MOIS.	NOMBRE DE JOURS d'observations faites de cinq en cinq minutes pendant vingt-quatre heures.	DÉCLINAISONS.
Juin 1841	7	18°36′ 40″
Juillet	5	37.58
Août	....	....
Septembre	2	35.50
Octobre	1	36.32
Novembre	13	35.58
Décembre	9	36.49
Janvier 1842	1	36.49
Février	3	35.15
Mars	1	35.50
Avril	1	34.24
Mai	2	33.15
Juin	2	33.49
Juillet	2	34. 7
Août	1	33. 7
Septembre	1	34.15
Octobre	1	35.24
Novembre	1	31.49
Décembre	1	35. 7

On voit par ce tableau que tous les mois donnent à peu près la même déclinaison moyenne. Cette série est d'accord avec l'observation faite par M. Arago, que, quand l'aiguille est parvenue à la limite de son excursion occidentale, le changement annuel de déclinaison est à peu près nul.

Variation annuelle de la déclinaison.

Le pilote Michelot, dans son portulan de 1704, donne, pour la déclinaison à Alger, 5 à 6 degrés ouest.

Le portulan de 1805 donne 14 à 15 degrés ouest.

Le capitaine Bérard a trouvé, sur la terrasse de la marine, le 1er août 1832, à 9 heures du matin, 19°25′; et le 19 octobre 1833, à 1 heure de l'après-midi, 19°4′.

J'ai obtenu, le 25 mai 1842, de 2 heures à 4 heures du soir, hors de la ville, près de la mer, 18°36′19″.

Au moyen des observations de la boussole de variations de déclinaison, j'ai conclu pour la déclinaison absolue d'octobre 1842, 18°35′24″.

L'observation du capitaine Bérard, faite le 19 octobre, à 1 heure du soir, pour être rendue comparable à la mienne, a été transportée à 10 heures du matin. Après avoir remarqué qu'en octobre, c'est à peu près à 10 heures qu'arrive l'observation moyenne du jour, que la variation moyenne du maximum au minimum est de 8 minutes, et que le maximum a lieu vers 1 heure de l'après-midi, on a retranché 4 minutes de l'observation de M. Bérard, et on a eu 19 degrés pour l'observation corrigée.

En neuf ans la variation ayant été de 24′36″, on en a conclu par année une diminution moyenne de 2′44″ pour la déclinaison.

Pour avoir une autre mesure de la variation annuelle, on a comparé les déclinaisons moyennes des mois de juin, juillet, septembre, octobre, novembre et décembre 1841, avec celles des mois de même désignation de l'année 1842, et l'on a trouvé que la variation annuelle était de 2′36″.

Je pense qu'il y a une petite erreur dans l'une des deux valeurs de la déclinaison données par le capitaine Bérard, car il obtient dans quinze mois d'intervalle une variation de 21 minutes; et si, comme il est probable, les variations diurnes étaient, aux époques où il a opéré, ce qu'elles sont

aujourd'hui, la différence entre ces deux déclinaisons n'aurait pas dû dépasser 15 ou 16 minutes.

Variation annuelle de l'inclinaison.

Les premières observations d'inclinaison magnétique faites à Alger sont dues à M. Bérard, capitaine de vaisseau. Voici les résultats qu'il a trouvés :

		Moyenne.
Sur la terrasse du commandant de la marine, le 19 juillet 1831, de 2 à 7 heures de l'après-midi. . .	58° 27′ / 58° 20′	58° 23′ 30″.
Le 19 octobre 1833, de 2^h à 3^h 30^m de l'après-midi.	58° 9′	

En deux ans et trois mois la variation a été de 14′ 30″; l'angle d'inclinaison a diminué d'environ 6′ 26″ par an, depuis 1831 jusqu'en 1833.

Le 29 mai 1842, de 9 à 10 heures du matin, j'ai trouvé.....	57° 23′,
Le 2 juin 1842, de 2 à 3 heures du soir..................	57° 28′,
Le 11 novembre..	57° 13′.

La variation de l'aiguille depuis le 19 octobre 1833 jusqu'au 11 novembre 1842 a été de 56 minutes. On en conclut par an une diminution de 6′ 13″.

Ainsi, à Alger, depuis 1831 jusqu'en 1842, l'inclinaison magnétique a diminué d'environ 6 minutes et quelques secondes par année : on peut regarder ce nombre comme exact, puisque la variation déduite seulement des observations de M. Bérard est d'accord avec la variation qui résulte de nos observations comparées.

Époques de l'année où les courbes de déclinaison sont régulières, où elles sont irrégulières.

C'est ordinairement vers les équinoxes que les anomalies les plus notables se manifestent dans la marche de l'aiguille aimantée. En hiver et en été, les mouvements sont réguliers : on pourrait citer un grand nombre d'exemples à l'appui de cette observation.



Époques où l'existence d'aurores magnétiques a été présumée par l'irrégularité des courbes de déclinaison.

Dans la nuit du 19 au 20 juillet 1841, l'aiguille a été fortement dérangée; de 2 à 3 heures du matin, elle a marché à l'ouest d'environ 11 minutes, et à 5^h30^m elle était revenue à son point de départ.

Le 25 septembre, l'aiguille a marché de 20 minutes à l'ouest depuis le matin jusqu'à 2 heures; elle est revenue ensuite à l'est et a parcouru de nouveau un arc de 20 minutes (1).

Le 21 octobre, la courbe a été très-accidentée pendant les vingt-quatre heures.

Le 24 février 1842, à 11^h30^m du soir jusqu'au 25, à minuit 30 minutes, l'aiguille a été déviée à l'ouest de 15 minutes; elle a repris ensuite sa course à l'est, et à 2 heures elle avait rétrogradé de 10 minutes; elle n'a plus présenté d'anomalies pendant le reste du jour.

Influence présumée des étoiles filantes sur le magnétisme terrestre.

M. de Humboldt et plusieurs autres savants ont pensé qu'il serait intéressant de suivre avec attention les variations magnétiques aux époques où beaucoup d'étoiles filantes entrent dans l'atmosphère terrestre. Nous avons, en conséquence, observé pendant le mois de novembre 1841, depuis le 10 jusqu'au 15, la variation de déclinaison de 5 en 5 minutes. Chaque soir deux observateurs, l'un tourné vers le sud et l'autre vers le nord, comptaient soigneusement les étoiles filantes à mesure qu'elles se présentaient.

---

(1) On vient de publier les observations magnétiques de 1841 faites à Toronte et à l'île Van Diémen. Le 19 juillet et le 25 septembre, deux aurores ont été aperçues à Toronte et à Van Diémen : l'aiguille a été fort troublée.



Voici les résultats auxquels on est arrivé :

		Moyenne par heure.
Du 11 au 12 novembre,	8 heures d'observation,	14 étoiles ;
Du 12 au 13,	5 heures d'observation,	9 ;
Du 13 au 14,	8 heures d'observation,	21 ;
Du 14 au 15,	5 heures d'observation,	13.

En examinant les courbes de variation de déclinaison du 12 au 15 novembre, on trouve qu'elles ont été régulières pendant le jour et à peu près rectilignes pendant la nuit, excepté dans la soirée du 11. Vers 10 heures, l'aiguille a été déviée légèrement, elle a décrit un arc de 4′ 17″, et à 11 heures elle était revenue à sa position normale (1).

Ainsi, en novembre 1841, la chute périodique d'étoiles filantes n'a pas été remarquée à Alger, et l'aiguille aimantée n'a présenté rien de particulier à l'époque où le phénomène a ordinairement lieu.

Intensité absolue horizontale.

L'intensité a été déterminée d'après la méthode de Gauss. Nous avons employé la seconde, le millimètre et le milligramme pour unités de temps, de longueur et de masse.

Le 1er juin 1842, à 2 heures du soir, hors de la ville, nous avons trouvé, pour la composante horizontale de l'intensité absolue, 2,387 ;

Et le 24 novembre, à 2 heures du soir, hors de la ville, 2,360.

---

(1) A Toronte, l'aiguille a été aussi dérangée de sa marche ordinaire.

Variations de l'intensité magnétique.

MOIS.	NOMBRE de jours.	HEURES MOYENNES des minima d'intensité.	HEURES MOYENNES des maxima d'intensité.	HEURES des minima.	HEURES des maxima.
Janvier 1842.	1	10h 0m matin.	7h 0m matin.	....	2h soir.
Février	2	10. 0 matin	6. 0 matin.	....	2 soir.
Mars...... .	7	9.26 matin.	7. 0 matin.	....	2. soir.
Avril.......	1	11.55 matin.	11. 0 matin.	....	....
Mai	16	7.40 matin.	11.41 matin.	2h 16m soir.	......
Juin........	23	8.21 matin.	12.13 soir.	2.15 soir.	....
Juillet......	25	8.35 matin.	12.33 soir.	2.45 soir.	....
Août.......	28	8. 4 matin.	12.10 soir.	3. 0 soir.	....
Septembre ..	28	8.46 matin.	12 27 soir.	3.30 soir.	....
Octobre.....	15	10.54 matin.	10.48 soir.	....	....
Novembre...	23	1. 6 soir.	9. 0 matin	....	....
Décembre...	18	12.41 soir.	8.19 matin.	....	2 soir.

Ce tableau montre,

1°. Que le minimum de l'intensité magnétique arrive vers 8 heures du matin dans les jours les plus longs, et qu'il se rapproche de midi à mesure que les jours diminuent;

2°. Que le maximum arrive vers midi pendant l'été, et qu'il se rapproche de 7 heures du matin à mesure que les jours diminuent de longueur. Ainsi le déplacement annuel du maximum quotidien est inverse de celui du minimum.

Les variations diurnes d'intensité sont beaucoup moins régulières que celles de la déclinaison. La courbe qui représente la marche de l'intensité pour un jour quelconque ne ressemble pas du tout à celle qu'on obtient le lendemain. C'est en mars et en août que les écarts des maxima aux minima sont les plus bizarres et les plus considérables. En été, et surtout en hiver, les variations sont moins fortes et moins irrégulières.

NOTE SUR L'ACIDE CHLORACÉTIQUE ;

PAR M. MELSENS.

En prenant pour guide la théorie des types et la loi des substitutions, on devait nécessairement, en substituant de l'hydrogène au chlore de l'acide chloracétique, reproduire l'acide acétique; l'expérience, en effet, a confirmé cette prévision.

Elle ne réussit que dans des conditions particulières, et par cela même elle nous fait entrevoir la possibilité de remplacer le chlore de l'acide chloracétique par un métal.

Il fallait faire agir l'hydrogène naissant sur l'acide chloracétique; je me suis servi des moyens suivants :

En dissolvant dans de l'eau un chloracétate, puis y introduisant de l'acide sulfurique et du zinc, il se dégage de l'hydrogène comme à l'ordinaire; en examinant les produits, je n'ai pu y découvrir de l'acide acétique.

Si l'on essaye de produire l'hydrogène par la décomposition de l'eau au moyen de l'alliage d'antimoine et de potassium, le dégagement d'hydrogène dans une dissolution d'un chloracétate paraît aussi vif que dans l'eau pure.

Quand on projette un fragment de potassium sur une dissolution aqueuse d'acide chloracétique, ou d'un chloracétate, on observe les mêmes phénomènes qu'en le projetant sur de l'eau.

J'ai renoncé à ces méthodes, le dégagement d'hydrogène me permettant de supposer qu'il n'y avait pas d'action; je ne puis pourtant pas l'affirmer, car les quantités de matières employées dans ces essais étaient très-minimes.

La méthode dont j'ai fait usage pour convertir l'acide chloracétique en acide acétique est la suivante : Je me procure un amalgame de potassium contenant environ 150 parties de mercure pour une de potassium, je le verse dans une dissolution aqueuse d'acide chloracétique ou de chloracétate

de potasse; au moment du mélange, la température s'élève considérablement; si la dissolution aqueuse est concentrée, on voit se former un sel en très-grande abondance; la liqueur, acide ou neutre d'abord, prend une forte réaction alcaline, et si l'on a soin d'employer un léger excès d'acide chloracétique en rapport avec la quantité de potassium de l'amalgame, il ne se dégage pas une trace de gaz pendant la durée de l'action, qui se termine complétement en un temps très-court. On fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide qui surnage le mercure, pour saturer la potasse caustique qui s'y trouve, puis on l'évapore à siccité; en traitant la masse saline à plusieurs reprises par de l'alcool, on obtient enfin un sel qui possède tous les caractères de l'acétate de potasse; le résidu salin, insoluble dans l'alcool, contient une très-grande quantité de chlorure de potassium et de carbonate de potasse.

Je ne me suis pas assuré s'il y avait en même temps formation d'autres sels comme produits accidentels de la réaction, parce que dans une expérience où j'avais pesé les matières employées, j'avais obtenu une quantité d'acétate d'argent presque correspondante à la quantité de chloracétate employé.

Voici le résultat des analyses de sels d'argent :

0gr,259 de sel d'argent, précipité, lavé et desséché, ont donné 0gr,167 d'argent métallique;

d'où

$$Ag = 64,48 \text{ pour } 100.$$

Ce sel avait été préparé par du chloracétate de potasse que M. Dumas avait analysé dans le temps, et qu'il a eu la bonté de mettre à ma disposition.

0gr,800 de sel d'argent précipité, très-soigneusement lavé et desséché, ont donné 0gr,122 d'eau;

d'où

$$H = 1,69 \text{ pour } 100.$$

Ce sel avait été préparé par de l'acide cristallisé et pur.

La légère perte d'un millième dans cette analyse provient des précautions que j'avais prises pour déterminer rigoureusement l'hydrogène. Les lavages avaient été poussés très-loin, et la petite portion de chlorure d'argent disséminée dans un précipité volumineux s'était accumulée dans la portion réservée à l'analyse. Je me suis assuré de la présence d'une trace de chlorure d'argent dans le sel analysé, en examinant ce qui m'en restait.

0gr,546 de sel d'argent cristallisé ont donné 0gr,096 d'eau;

d'où

$$H = 1,95 \text{ pour } 100;$$

et 0gr,287 d'acide carbonique,

d'où

$$C = 14,33 \text{ pour } 100.$$

Ce sel provenait de la concentration des eaux de lavage du sel précédent.

Ces nombres correspondent à l'acétate d'argent :

		Calcul.	Expérience.		
			I.	II.	III.
C^4.....	300,0	14,36	"	"	14,33
H^6.....	37,5	1,79	"	1,69	1,95
Ag.....	1351,6	64,69	64,48	"	"
O^4.....	400,0	19,16	"	"	"
	2089,1	100,00			

Ces analyses établissant la reproduction de l'acide acétique, il me reste à examiner en peu de mots comment l'action se passe.

On peut supposer que 6 équivalents d'eau sont décomposés : 3 équivalents d'hydrogène produits prennent le chlore de l'acide chloracétique pour faire de l'acide chlorhydrique, qui, s'emparant de la potasse formée, donne 3 équivalents de chlorure de potassium, tandis que les trois autres rentrent pour former l'acide acétique. On aurait alors :

$$\underset{Cl^6}{C^4H^2O^4} + 6Aq + 6K = \underset{K}{C^4H^6O^4} + 3KCl^2 + 2KO + 4Aq.$$

On pourrait admettre aussi que le potassium s'empare

directement du chlore et que 3 équivalents d'eau seulement interviennent dans la réaction.

Si cependant on compare la formation de l'acide chloracétique avec la reproduction de l'acide acétique, on est presque forcé d'admettre que l'acide acétique n'est pas le produit immédiat de la réaction. Le potassium a plus d'affinité pour le chlore que pour l'oxygène, il s'en empare probablement directement; et puisque dans l'acide acétique le chlore qui enlève l'hydrogène s'y substitue, on peut faire la même supposition et dire que le potassium se substitue au chlore; l'action subséquente de l'eau produirait alors l'acide acétique.

Il y aurait donc d'abord, formation de chlorure de potassium et d'acide kaliacétique,

$$C^8 \underset{Cl^6}{H^2} O^4 + 6K = 3KCl^2 + C^8 \underset{K^3}{H^2} O^4.$$

L'acide kaliacétique n'aurait en présence de l'eau qu'une existence éphémère et se décomposerait en potasse et acétate de potasse,

$$\underset{K^3}{C^8 H^2} O^4 + 6\,Aq = \underset{K}{C^8 H^6} O^4 + 2\,KO + 4\,Aq.$$

Si cette hypothèse est vraie, on peut espérer de produire des acides du type acétique dans lesquels l'hydrogène serait remplacé par un métal.

Si l'on admet que l'acide chloracétique a pour formule $C^4Cl^6 + C^4O^3$, la conversion complète de ce corps en $C^8H^6O^3$ devient très-difficile à expliquer; il faudrait faire provenir l'acide acétique de l'acide oxalique, on aurait alors

$$2\,(C^4 H^2 O^4) + H^{12} = C^8 H^8 O^4 + H^4 O^2.$$

Je me propose d'étudier l'action du potassium dans cette direction aussi; mais le prix exorbitant auquel le commerce livre ce corps m'empêche de continuer ces recherches jusqu'à ce que j'aie pu m'en procurer une quantité suffisante

par d'autres voies : je ne publie ce premier résultat de mes expériences qu'à l'effet de prendre date.

REMARQUES SUR L'ANALYSE DU GUANO DE MM. GIRARDIN ET BIDARD ;

PAR MM. PAYEN ET BOUSSINGAULT.

En lisant dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1), une Note de MM. Girardin et Bidard, sur la composition du guano, nous avons remarqué d'abord une coïncidence très-grande avec les résultats que nous avions obtenus sur un échantillon transmis directement par le Ministre de l'Agriculture.

En effet, par les caractères et l'odeur, ces échantillons paraissaient semblables ; les auteurs rapprochaient cet engrais de la colombine, comme nous l'avions fait.

Peut-être, cependant, le guano analysé à Rouen provenait-il d'une autre source, car MM. Girardin et Bidard n'indiquent pas la présence du chlorhydrate d'ammoniaque qui existe en quantité notable dans les deux échantillons.

Mais ce n'était pas une raison pour signaler des différences dans les proportions d'azote relativement à un échantillon d'importation anglaise, sans faire remarquer, en même temps, l'accord des analyses sur un échantillon d'origine plus certaine.

On remarquera d'ailleurs que MM. Girardin et Bidard citent par erreur notre premier Mémoire publié en 1841, dans lequel il n'est nullement question de guano ; qu'ils omettent sur trois analyses, indiquées à la suite les unes des autres dans notre second Mémoire publié en 1842, précisément la troisième qui s'applique à l'échantillon authentique, celle qui, en outre, se rapproche beaucoup de la composition du guano examiné à Rouen.

(1) Tome X, page 113 (Janvier 1844).

On en jugera par l'extrait suivant (1), où nous mettons en regard les résultats déduits de l'analyse immédiate par MM. Girardin et Bidard.

	AZOTE POUR 100.	ÉQUIVALENT.
Guano normal titré à Paris.........	13,950	2,86
Guano sec titré à Paris.............	15,732	2,54
Azote déduit de l'analyse faite à Rouen.	16,860	2,37

Il est juste d'ajouter que MM. Girardin et Bidard ayant oublié de mentionner la quantité d'eau hygroscopique de leur échantillon ou de dire si leurs conclusions s'appliquaient au guano desséché, il est impossible d'établir ici une comparaison définitive entre leurs résultats et les nôtres, résultats qui en tous cas ne pourraient différer beaucoup ni justifier les observations faites par ces messieurs.

Il reste donc parfaitement établi pour nous, que parmi les produits vendus sans distinction sous le nom de *guano*, des différences considérables existent dans la proportion d'azote contenue, et cela dans des rapports de 4,98 à 13,95, en sorte qu'on a pu acheter au même prix des engrais valant trois fois moins environ que le guano de la meilleure variété. On trouvera, dans les trois pages ci-dessous indiquées du Mémoire de 1842, des considérations sur le mode d'emploi et les variétés du guano.

Il y aurait donc, comme nous l'avons déjà fait observer, un grand intérêt, pour les agriculteurs, à titrer ou faire analyser par des chimistes compétents des engrais commerciaux aussi variables dans leur qualité.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome VI, pages 457, 458, 459.

RECHERCHES SUR LES PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE ;

PAR M. LE DOCTEUR VOELCKEL, à Marbourg.

(*Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XLIII, page 74.)

On doit aux recherches étendues dont le sulfocyanogène a été l'objet, une série de faits remarquables et importants pour les théories de la chimie.

M. Wöhler trouva d'abord qu'en décomposant du sulfocyanure de mercure par les acides chlorhydrique ou sulfhydrique secs, on obtenait l'acide sulfocyanhydrique sous la forme d'un liquide oléagineux incolore, qui peut se prendre en une masse rayonnée par le refroidissement, mais qui se décompose rapidement en acide cyanhydrique et en une poudre jaune à laquelle il donna le nom d'*acide sulfocyanhydrique sulfuré.*

Plus tard, M. Liebig fit remarquer qu'en fondant du sulfocyanure de potassium dans un courant d'acide chlorhydrique sec, celui-ci le décompose très-facilement, qu'il se dépose dans le col de la cornue une substance variant du rouge ordinaire au rouge écarlate, et qu'il se forme en même temps un produit gazeux. En faisant arriver les produits gazeux de la réaction dans l'eau, il s'y condense du sulfure de carbone ; en évaporant le liquide, on obtient un résidu de sel ammoniac. Pendant toute la durée de l'opération il se dégage de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur.

La substance rouge qui se condense dans le col de la cornue est complétement soluble dans l'alcool ; cette propriété la distingue du corps jaune qu'on obtient par l'action du chlore ou de l'acide nitrique sur le sulfocyanure de potassium : elle se dissout également dans l'eau chaude. La dissolution possède une couleur jaune-rougeâtre, et laisse déposer un corps pulvérulent de même couleur, qui se redissout dans l'eau. Cette dissolution forme un précipité jaune floconneux dans les sels d'argent ; si l'on chauffe la liqueur, le précipité prend une couleur noire ou d'un noir verdâtre, et il se dégage un corps gazeux. Ce corps contient une proportion de soufre assez considérable.

M. Wöskresensky en a fait l'analyse, et l'a représenté par la formule

$$Cy^2 S^3 + H^2.$$

Cette analyse a été rapportée dans le *Traité de Chimie organique* de M. Liebig, p. 193, édit. de Paris ; on lui a donné le nom d'*acide hypersulfocyanhydrique.*

I. *Acide hypersulfocyanhydrique.*

La méthode la plus commode pour obtenir cette matière consiste à saturer une dissolution de sulfocyanure de potassium par du gaz acide chlorhydrique. L'absorption de ce gaz détermine une élévation de température qui chasse de l'acide cyanhydrique qu'on reconnaît facilement à son odeur. Au bout de quelque temps, l'acide hypersulfocyanhydrique se dépose sous la forme d'une poudre jaune; il se dégage en même temps une quantité assez considérable de gaz, parmi lesquels l'acide carbonique domine. Dans certains cas il se forme de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone; le liquide contient presque toujours de l'acide formique, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque.

On peut éviter la formation de ces produits de décomposition et obtenir une quantité beaucoup plus considérable d'acide, en mélangeant une dissolution saturée et froide de sulfocyanure de potassium avec six à huit fois son volume d'acide chlorhydrique concentré et abandonnant le tout au repos pendant vingt-quatre heures. Au commencement, les liqueurs mélangées forment une bouillie blanche, qui se colore en jaune après quelques minutes. Au bout d'une heure on aperçoit un dégagement d'acide carbonique et d'acide cyanhydrique; la masse perd son aspect gélatineux, et se change en une bouillie composée de fines aiguilles. Il suffit de laver celles-ci à l'eau froide pour obtenir l'acide hypersulfocyanhydrique à l'état de pureté.

L'acide hypersulfocyanhydrique est presque complétement insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en petites quantités : il s'en sépare, par le refroidissement, en belles aiguilles jaunes. L'alcool et l'éther le dissolvent mieux que l'eau bouillante : ses dissolutions ont une réaction légèrement acide, et précipitent les sels de plomb en jaune; on obtient aussi un précipité jaune par le nitrate d'argent, mais il se décompose facilement et se transforme en sulfure d'argent. Le bichlorure de mercure fournit un précipité blanc-jaunâtre; celui que donne le sulfate de cuivre est jaune : les chlorures de zinc et de platine précipitent en brun jaunâtre. Les autres sels métalliques ne donnent pas de précipités.

Voici les résultats de l'analyse de cet acide (on a eu soin d'interposer un tube à oxyde puce de plomb entre le tube à chlorure et l'appareil à potasse) :

I. $0^{gr},302$ desséchés à 100 degrés et brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,178 d'acide carbonique et 0,043 d'eau.

II. $0^{gr},401$ traités de la même manière, ont donné 0,232 d'acide carbonique et 0,050 d'eau.

III. 0,793 brûlés par le chromate de plomb, ont donné 0,470 d'acide carbonique et 0,107 d'eau.

IV. $0^{gr},390$ calcinés avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné 1,801 de sulfate de baryte, correspondant à 63,71 pour 100 de soufre.

V. $0^{gr},321$ traités de la même manière, ont fourni 1,181 de sulfate de baryte, ou 63,65 pour 100 de soufre.

Quand on brûle l'acide par de l'oxyde de cuivre, on obtient un mélange gazeux dans lequel l'acide carbonique et l'azote se trouvent dans les rapports de 2 : 1.

Il résulte de ces nombres que l'acide hypersulfocyanhydrique renferme

		Calcul.	Expérience.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^2....	151,70	16,05	16,19	16,07	16,29	"	"
N^2....	177,04	18,73	"	"	"	"	
H^2....	12,48	1,32	1,43	1,62	1,49	"	"
S^6....	603,48	63,90	o	"	"	63,71	63,65
	944,70	100,00					

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux de M. Woskresensky.

On s'est servi du sel de plomb pour déterminer l'équivalent de ce corps. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on dissout l'acide dans l'eau bouillante, et on précipite cette dissolution par l'acétate de plomb. On ne peut pas faire usage d'une dissolution alcoolique, car il se fait un sel de plomb basique, et une partie de l'acide se dissout dans l'alcool. Le sel de plomb est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans les acides étendus; il a l'aspect du chromate de plomb. Toutes les analyses ont été faites sur le sel desséché au bain-marie.

I.	$0^{gr},723$ de sel ont donné	$0^{gr},170$ d'acide carbonique,	et 0,015 d'eau.
II.	0 ,381 "	0 ,090 "	0,011 "
III.	0 ,503 "	0 ,432 de sulfate de plomb.	
IV.	0 ,447 "	0 ,380 "	
V.	0 ,665 "	0 ,568 "	
VI.	0 ,567 "	0 ,316 "	

Ces nombres correspondent à la formule suivante :

		Calcul.	Expérience.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^2...	151,70	6,81	6,46	6,50	"	"	"	"
N^2...	177,04	7,95	"	"	"	"	"	"
S^6...	603,48	27,11	"	"	"	"	"	"
Pb...	1294,50	58,13	"	"	58,63	58,04	29,24	58,79
	2226,72	100,00						

Il n'y a donc aucun doute possible sur la formule de l'acide hy-

persulfocyanhydrique qui doit être la suivante :

$$C^2 N^2 H^2 S^3.$$

Les deux atomes d'hydrogène sont remplacés dans les sels par un atome de métal. On pourrait considérer cette substance comme un hydracide dont le radical serait $C^2 N^2 S^3$. Nous verrons plus loin qu'il y a néanmoins plus de probabilité pour considérer cet acide comme un sulfacide, dans lequel le soufre jouerait le même rôle que l'oxygène dans les oxacides. Sa formule rationnelle devient alors

$$C^2 N^2 S^2 + H^2 S,$$

analogue à celle de l'acide sulfocyanhydrique

$$C^2 N^2 S + SH^2.$$

Les deux combinaisons se représenteraient alors comme des degrés différents de sulfuration du radical cyanogène.

L'hydrogène que donnent les analyses citées peut être regardé comme accidentel ; il provient en partie de l'humidité condensée par l'oxyde de cuivre, et en partie aussi du sel qui ne perd pas complétement son eau à 100 degrés. Il est impossible cependant de le dessécher à une température plus élevée, car à 100 degrés déjà il s'en décompose une légère portion, et il se forme du sulfure de carbone. C'est sans doute pour cette raison que le plomb est en excès dans les analyses que je viens de donner. Chauffé à une température plus élevée, ce sel perd d'abord du sulfure de carbone, un peu d'acide sulfocyanhydrique, du soufre, enfin du cyanogène; il laisse pour résidu du sulfure de plomb.

Outre ce sel neutre, on obtient un sel avec excès de base quand on précipite la dissolution de l'acide hypersulfocyanhydrique par un excès de sous-acétate de plomb. Ce sel a l'aspect du premier; les acides dilués le changent en sel neutre : il se décompose plus facilement que le premier, mais les produits de sa décomposition sont les mêmes.

I. $1^{gr},3655$ de ce sel, desséchés à 100 degrés, ont donné 0,257 d'acide carbonique et 0,027 d'eau.

II. $0^{gr},175$ ont donné 0,168 de sulfate de plomb.

III. $0^{gr},463$ ont donné 0,454 de sulfate de plomb.

IV. $0^{gr},294$ ont donné 0,287 de sulfate de plomb.

Ces nombres correspondent à

			Expérience.			
		Calcul.	I.	II.	III.	IV.
C^4...	303,40	5,19	5,15	"	"	"
N^4...	354,08	6,06	6,01	"	"	"
S^6...	1206,96	20,67	"	"	"	"
Pb^2..	3883,50	66,53	"	66,72	66,95	67,12
O....	100,00	1,55	"	"	"	"
	5847,94	100,00				

C'est donc une combinaison de 1 atome du sel neutre avec 1 atome d'oxyde de plomb :

$$C^4N^4S^6Pb^2, O = 2(C^2N^2S^2 + PbS) + PbO.$$

La quantité d'hydrogène fournie par l'analyse est si faible, qu'on peut en faire abstraction.

La formation de l'acide hypersulfocyanhydrique provient d'une décomposition très-intéressante de l'acide sulfocyanhydrique. Nous avons dit plus haut quels étaient les produits de la décomposition de ce corps sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; on conçoit aisément que tous ces produits ne se forment pas simultanément ; la composition de l'acide hypersulfocyanhydrique nous permet de nous rendre compte des diverses phases de ces métamorphoses.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium qu'on refroidit avec soin, il se sépare, au bout de quelque temps, une quantité considérable d'acide hypersulfocyanhydrique, et il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique, de l'acide formique, de l'acide carbonique, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque, tandis qu'il ne se produit pas d'acide sulfhydrique. L'acide carbonique et le sulfure de carbone sont toujours en très-petite quantité, souvent ils manquent complétement. En faisant abstraction de ces corps, on n'a donc, comme produits dérivant de la décomposition de l'acide sulfocyanhydrique, que les acides hypersulfocyanhydrique, cyanhydrique, formique, et de l'ammoniaque; ces deux derniers corps proviennent de la décomposition de l'acide cyanhydrique. Ce mode de décomposition par l'acide en contact avec l'eau est absolument le même que celui que M. Wöhler a observé pour l'acide sec. 3 atomes d'acide sulfocyanhydrique se changent en 2 atomes d'acide hypersulfocyanhydrique et 1 atome d'acide cyanhydrique :

$$C^6N^6H^6S^6 = C^4N^4H^4S^6 + C^2N^2H^2.$$

L'acide chlorhydrique agit en s'emparant de l'eau de constitution de l'acide sulfocyanhydrique; d'autres acides, qui ont beaucoup d'affinité pour l'eau, sont dans ce cas, l'acide sulfurique, par exemple. M. Vogel avait cru qu'il se déposait du soufre en mêlant de l'acide sulfocyanhydrique aqueux avec de l'acide sulfurique concentré ; ce qu'il a pris pour du soufre est de l'acide hypersulfocyanhydrique. La formation de l'acide carbonique et du sulfure de carbone résulte d'un autre mode de décomposition.

1 atome d'acide sulfocyanhydrique fixe 2 atomes d'eau, et se transforme en 1 atome de sulfure de carbone et 1 atome d'ammoniaque :

$$C^2N^2H^2S^2 + H^4O^2 = CO^2 + CS^2 + N^2H^6.$$

Mais quand on chauffe l'acide sulfocyanhydrique ou bien du sulfocyanure de potassium avec un très-grand excès d'acide chlorhydrique liquide, il ne se produit pas d'acide hypersulfocyanhydrique, ou il ne s'en produit qu'en très-petite quantité; on obtient, dans ce cas, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque.

1 atome d'acide sulfocyanhydrique fixe 4 atomes d'eau et se convertit en 2 atomes d'acide carbonique, 2 atomes d'hydrogène sulfuré et 1 atome d'ammoniaque :

$$C^2N^2H^2S^2 + H^8O^4 = C^2O^4 + S^2H^4 + N^2H^6.$$

Ces diverses décompositions s'opèrent quand on fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans une dissolution de sulfocyanure de potassium sans la refroidir; d'après la concentration de la dissolution, on observe l'un ou l'autre mode de décomposition. Plus la liqueur est étendue, moins on obtient d'acide hypersulfocyanhydrique.

Il convient donc de décomposer le sulfocyanure de potassium à froid pour obtenir l'acide hypersulfocyanhydrique. Alors il est indifférent d'employer une dissolution concentrée ou étendue; il faut remarquer seulement que l'acide hypersulfocyanhydrique se produit moins rapidement, quand les dissolutions sont étendues, car l'acide sulfocyanhydrique ne se convertit en acide hypersulfocyanhydrique et en acide cyanhydrique que sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré. Quand on fait la préparation au moyen d'un courant de gaz chlorhydrique gazeux, les proportions les plus convenables sont : 1 partie de sulfocyanure de potassium et 5 parties d'eau.

Il est facile, d'après ce que je viens de dire, d'expliquer toutes les assertions contradictoires émises par d'autres chimistes.

Ainsi, on a remarqué qu'en préparant l'acide hypersulfocyanhydrique au moyen du sulfocyanure de potassium, et de l'acide sulfurique, il se produisait un corps jaune qu'on regardait comme du soufre, et que l'acide obtenu était souvent souillé d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux. Le corps jaune est de l'acide hypersulfocyanhydrique. L'acide sulfocyanhydrique, d'abord mis à nu, peut subir diverses modifications quand on le traite de cette manière. Quand on emploie l'acide sulfurique concentré, mais non en excès, il se forme de l'acide hypersulfocyanhydrique et de l'acide cyanhydrique; si on l'ajoute en excès, il réagit sur l'acide hypersulfocyanhydrique formé et donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Quand, au contraire, on emploie l'acide sulfurique dilué et en excès, alors l'acide sulfocyanhydrique se décompose en acide carbonique, acide sulfhydrique et ammoniaque. Il en résulte qu'on peut obtenir l'acide hypersulfocyanhydrique tout aussi pur en employant l'acide sulfurique suffisamment dilué, et en quantité

convenable, qu'en faisant usage de l'acide phosphorique qu'on a proposé à cet effet.

On a reconnu depuis longtemps que l'acide sulfocyanhydrique, conservé pendant longtemps, se change en un corps jaune. On a admis jusqu'à présent que cette transformation était due à la présence de l'air qui intervenait comme corps oxydant, et que le corps jaune était analogue à celui qu'on obtient en traitant le sulfocyanure de potassium par le chlore ou l'acide azotique. Cette assertion n'est pas exacte. L'acide sulfocyanhydrique dilué se conserve parfaitement, soit à l'air libre, soit dans des flacons bouchés. Je n'ai pu découvrir la moindre altération dans de l'acide sulfocyanhydrique que j'avais conservé pendant longtemps, et très-probablement l'altération ne se produit que lorsque l'acide est très-concentré. M. Vogel a observé ce genre de décomposition en exposant de l'acide sulfocyanhydrique à l'air. Mais comme l'acide sulfocyanhydrique est moins volatil que l'eau, l'altération ne se produit sans doute qu'après la concentration de l'acide lui-même, qui se transforme alors en acide hypersulfocyanhydrique et cyanhydrique.

Après ces considérations sur la formation de l'acide hypersulfocyanhydrique, il est intéressant de se rendre compte des altérations que ce corps subit sous l'influence de quelques agents.

L'acide chlorhydrique concentré n'en dissout qu'une très-petite quantité à froid, tandis qu'à l'ébullition il en dissout beaucoup; dans ce cas une faible partie de l'acide se décompose en fixant les éléments de l'eau et se transforme en acide carbonique, acide sulfhydrique, soufre et ammoniaque :

$$C^2N^2H^2S^3 + H^8O^4 = C^2O^4 + N^2H^6 + S^2H^4 + S.$$

L'acide nitrique à chaud le transforme en acide carbonique, sulfurique et ammoniaque. Tels sont du moins les produits dominants. L'acide sulfurique le dissout à froid; on peut l'en précipiter intact par l'eau; mais à l'ébullition, il se forme de l'acide sulfureux. Le chlore sec ne l'attaque pas à froid, mais il suffit de chauffer un peu pour obtenir un dégagement de chlorure de soufre, de chlorure de cyanogène et d'acide chlorhydrique, et l'on obtient, comme résidu, un corps brun-rougeâtre insoluble dans l'eau. Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'acide dissous dans l'eau, il s'en sépare d'abord un corps jaune insoluble dans l'eau; un excès de chlore le fait disparaître, et il se forme de l'acide chlorhydrique et sulfurique.

Les alcalis exercent une action très-remarquable sur ce corps. En le mettant en contact avec l'ammoniaque par exemple, il y a réaction à l'instant même; il se dépose un corps blanc, tandis que le liquide surnageant se colore en rouge. Le corps blanc est du soufre. En effet, il est insoluble dans l'alcool et l'éther; la potasse caustique le dissout en formant du sulfure de potassium;

chauffé dans un tube, il fond, dégage un peu d'acide sulfhydrique et se sublime complétement; brûlé sur une lame de platine, il disparaît et produit de l'acide sulfureux.

I. 0gr,126 de ce corps, calcinés avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné 0,887 de sulfate de baryte.

II. 0gr,381 brûlés par de l'oxyde de cuivre, n'ont pas donné d'acide carbonique, mais 0,014 d'eau.

D'où l'on tire :

Soufre =	97,12	pour 100.
Eau .. =	3,68	"
	100,80	

La dissolution jaune ne renferme ni sulfocyanure ni sulfure d'ammonium. Quand on y ajoute un acide dilué, il se dépose de l'acide hypersulfocyanhydrique en petites aiguilles, et le liquide filtré ne renferme pas d'acide sulfocyanhydrique; mais celui-ci prend naissance si l'on élève la température du liquide, tandis qu'en employant de l'acide concentré, il se dépose de l'acide hypersulfocyanhydrique, et il se forme de l'acide sulfocyanhydrique. Si l'on concentre cette liqueur ammoniacale, soit à chaud, soit à froid dans le vide, il se forme de l'acide hypersulfocyanhydrique qui se dépose sous la forme d'une poudre jaune; le liquide se décolore de plus en plus, et il reste du sulfocyanure d'ammonium en dissolution. En répétant le traitement par l'ammoniaque sur l'acide hypersulfocyanhydrique, on finit par le convertir, en entier, en acide sulfocyanhydrique et soufre. La quantité de soufre qui se dépose à chaque traitement ne s'élève guère à plus de 5 pour 100 du poids de l'acide hypersulfocyanhydrique employé, et la quantité de sulfocyanure formé est également très-minime; la plus grande partie de l'acide employé échappe à la réaction. Cette décomposition repose sur une réaction toute particulière de l'acide hypersulfocyanhydrique qui n'a lieu que sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, et en présence de l'eau. En effet, quand on fait passer un excès de gaz ammoniac sec sur l'acide sec, une portion du gaz est absorbée; en y ajoutant ensuite de l'eau, le tout se dissout sans qu'il se manifeste de dépôt sensible de soufre. Vient-on à chauffer la dissolution limpide ainsi obtenue, il se dégage de l'ammoniaque, et il y a formation d'un dépôt de soufre. Une partie de l'acide hypersulfocyanhydrique se combine avec l'ammoniaque, tandis qu'une autre portion, beaucoup moins considérable, se décompose en soufre et en une combinaison sulfocyanique particulière qui contient moins de soufre que l'acide hypersulfocyanhydrique, mais plus que l'acide sulfocyanhydrique; l'ébullition et les acides concentrés la changent en acides sulfocyanhydrique et hypersulfocyanhydrique.

La décomposition s'opère très-probablement de la manière suivante : 2 atomes d'acide hypersulfocyanhydrique se décomposent en 1 atome de soufre et 1 atome d'une combinaison représentée par la formule :

$$C^4 N^4 H^4 S^5,$$

qui, par sa décomposition, fournit 1 atome d'acide sulfocyanhydrique et 1 atome d'acide hypersulfocyanhydrique.

On est obligé d'admettre cette combinaison intermédiaire parce que la dissolution ammoniacale qu'on obtient, après avoir séparé le soufre, ne contient pas la moindre trace de sulfocyanure d'ammonium, qui ne se forme que sous l'influence de l'évaporation ou d'un acide énergique en excès. La facilité avec laquelle ce corps se décompose empêche de l'isoler.

Les alcalis, les terres alcalines se comportent de la même manière que l'ammoniaque, avec cette différence cependant, que l'acide hypersulfocyanhydrique ne se sépare pas et reste combiné avec la base. Les combinaisons de l'acide hypersulfocyanhydrique n'ont rien de caractéristique, on ne peut les séparer des sulfocyanures qui se forment en même temps; elles précipitent les sels métalliques comme le ferait l'acide libre.

Il est très-facile de comprendre la manière d'être de l'acide hypersulfocyanhydrique. A 150 degrés, il commence à se décomposer en donnant de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique; jusque vers 200 degrés la décomposition ne s'active que peu. En chauffant davantage, on obtient du sulfure de carbone et du soufre, ensuite de l'ammoniaque, et il reste du mellon qui se décompose en cyanogène à une température rouge. Comme l'ammoniaque ne se dégage qu'à une température très-élevée, il est très-probable qu'il se forme d'abord de la mélamine, et que celle-ci se décompose en ammoniaque et mellon.

L'acide sulfocyanhydrique, qui prend naissance dans ces circonstances, se change lui-même en acide cyanhydrique et en acide hypersulfocyanhydrique qui se dépose à la partie supérieure des vases.

M. Liebig annonce avoir observé une formation de sulfure de carbone, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur du sulfocyanure de potassium fondu. L'acide sulfocyanhydrique, dans cette circonstance, se dédouble en acide cyanhydrique et acide hypersulfocyanhydrique, et la production de sulfure de carbone, par la décomposition de ce dernier acide, doit s'opérer nécessairement dans les portions chaudes du tube.

Produits de la décomposition du sulfocyanure de potassium sous l'influence du chlore et de l'eau.

M. Liebig, le premier, s'est occupé de cette étude; il a trouvé qu'en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de

sulfocyanure de potassium, il se forme un corps jaune qui contient le carbone et l'azote dans le rapport de 2 : 1, et le soufre, dans la même proportion, en centièmes, que le radical de l'acide sulfocyanhydrique, et qu'on a regardé comme tel. M. Parnell s'en est occupé dans ces derniers temps, et il a cherché à démontrer que ce corps, qu'on avait regardé comme du sulfocyanogène, renfermait de l'oxygène et de l'hydrogène. Ensuite, MM. Gundlach et Bengiesser se sont occupés du même sujet sur la recommandation de M. Liebig ; ils ont confirmé, en partie, les résultats de M. Parnell, mais ils ont démontré, en outre, qu'il y avait plusieurs corps jaunes différant entre eux par leur composition. Ces données étant incomplètes et n'apprenant, en définitive, que l'existence de ces corps, j'ai cru devoir étudier cette réaction.

Quand on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium, qu'on refroidit constamment, il s'y dépose un corps rouge-jaunâtre ; il se forme en même temps de l'acide sulfurique, de l'acide cyanhydrique ou du cyanogène, sans traces d'ammoniaque ou d'acide carbonique ; quand il y a formation d'acide carbonique, il provient du cyanate de potasse qui peut se trouver mélangé au sulfocyanure. Cela arrive souvent quand on prépare le sulfocyanure de potassium en fondant le prussiate jaune avec du soufre, et que la température a été trop élevée. La liqueur filtrée, dont on a séparé le corps jaune, contient beaucoup d'acide chlorhydrique libre, et laisse, comme résidu de son évaporation, une masse saline contenant du sulfate de potasse et un excès de chlorure de potassium. La substance jaune possède les propriétés suivantes : elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La potasse liquide et diluée la dissout très-difficilement à froid ; à chaud, la dissolution s'opère rapidement et entièrement ; la liqueur possède une couleur rouge intense. Les acides la précipitent intacte de cette dissolution ; mais si on la maintient pendant quelque temps en ébullition, elle se décolore ; les acides en précipitent un corps moins coloré ; il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique. L'ammoniaque n'en dissout qu'une petite quantité ; quand on la chauffe, elle se décompose en soufre, acide sulfocyanhydrique, sulfure de carbone, ammoniaque et mellon.

I. 0gr,396 ont donné 0,286 d'acide carbonique et 0,034 d'eau.

II. 0gr,506 d'une portion de matière qu'on avait d'abord dissoute dans la potasse caustique, et qu'on avait précipitée par un acide, ont donné 0,370 d'acide carbonique et 0,056 d'eau.

III. 0gr,302 calcinés avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné 1,159 de sulfate de baryte.

IV. 0gr,260 d'une autre préparation, traités de la même manière, ont donné 0,984 de sulfate de baryte.

On s'est assuré que cette substance ne renfermait pas de chlore en la faisant brûler sur de la chaux.

Ces nombres s'accordent tout à fait avec ceux obtenus par M. Parnell.

	Volckel. I.	II.	III.	IV.	Parnell.
C^2	19,85	20,11	"	"	20,06
N	23,16	23,46	"	"	23,23
H	0,95	1,22	"	"	0,92
S	"	"	53,12	52,24	52,59
O	"	"	"	"	3,20

M. Parnell admet la formule

$$C^{12} N^{12} H^{6} OS^{12},$$

qui donne en centièmes

C	20,24
N	23,45
H	0,83
O	2,21
S	53,27
	100,00

Mais comme ces nombres diffèrent assez du résultat de l'expérience, surtout en ce qui regarde l'oxygène, je propose la formule

$$C^{4} N^{4} H^{4} OS^{4},$$

qui se déduit mieux du sulfocyanure de potassium, et qui s'accorde mieux avec les résultats obtenus ; elle donne, en effet,

C^4	606,80	19,92
N^4	708,16	23,22
H^4	24,96	0,81
O	100,00	3,28
S^4	1609,28	52,77
	4049,20	100,00

Je ne peux cependant pas assurer que cette formule soit la véritable formule rationnelle de ce corps, car je ne connais aucun moyen de prendre l'équivalent de ce corps ; en outre, il est encore douteux que ce soit un corps unique ou un mélange de plusieurs corps ; la concordance entre mes résultats et ceux obtenus par M. Parnell rend cette première supposition probable. Cependant, quand on examine ce corps au microscope, on aperçoit très-distinctement des points beaucoup plus clairs les uns que les autres ; mais cette propriété n'est pas décisive, car la coloration plus ou moins intense de ce corps dépend de la concentration des liquides dans lesquels il se forme. Quoi qu'il en soit, l'explication que M. Parnell donne sur sa formation n'est pas exacte. D'après lui, 6 atomes de sulfocya-

nure de potassium, 12 atomes de chlore et 3 atomes d'eau donnent 6 atomes de chlorure de potassium et 1 atome du corps jaune; mais il reste alors 2 atomes d'oxygène. M. Parnell suppose que ces 2 atomes d'oxygène font passer une portion du corps jaune à l'état d'acide cyanique et d'acide sulfurique; le premier acide se transforme en acide carbonique et ammoniaque.

Mais la formation de l'acide chlorhydrique ne s'explique pas de cette manière, et j'ai déjà fait remarquer plus haut qu'il ne se forme ni acide carbonique ni ammoniaque quand on emploie du sulfocyanure de potassium pur et quand la réaction se fait à froid, mais qu'il y a toujours formation d'acide cyanhydrique, ou, avec un excès de chlore, formation de cyanogène.

Comme le corps jaune renferme de l'hydrogène, il ne peut provenir que de la décomposition d'une substance hydrogénée, c'est-à-dire de l'acide sulfocyanhydrique. Quand on fait réagir du chlore sur du sulfocyanure de potassium, il se fait d'abord de l'acide sulfocyanhydrique; mais celui-ci ne peut se former que par l'intermédiaire d'un acide. 1 atome de sulfocyanure de potassium se transforme, sous l'influence du chlore, en 2 atomes d'acide sulfurique, 5 atomes d'acide chlorhydrique et cyanogène; ces acides formés rendent libre une portion d'acide sulfocyanhydrique du sulfocyanure de potassium non décomposé, et la formation du corps prouve ce fait par l'action du chlore sur l'acide libre. On peut aisément s'assurer que la décomposition s'effectue réellement de cette manière quand on fait arriver du chlore dans une dissolution de sulfocyanure de potassium, en quantité telle qu'une petite portion du sel seulement soit attaquée; il suffit de chauffer la dissolution pour apercevoir le dégagement d'acide cyanhydrique et sulfocyanhydrique.

La décomposition s'opère de telle façon que le chlore enlève d'abord le soufre du sulfocyanure de potassium et laisse du cyanure de potassium, qui se décompose en acide cyanhydrique sous l'influence des acides qui se sont formés; l'acide cyanhydrique à son tour se détruit et forme du cyanogène sous l'influence du chlore. Le résultat final de l'action peut se définir de la manière suivante: 9 atomes de sulfocyanure de potassium, 14 atomes de chlore et 8 atomes d'eau donnent 1 atome double de cyanogène, 8 atomes d'acide sulfocyanhydrique, 2 atomes de sulfate de potasse et 7 atomes de chlorure de potassium:

$$C^{18}N^{18}S^{18}K^{9} + H^{16}O^{8} + Cl^{14} = C^{2}N^{2} + 8C^{2}N^{2}H^{2}S^{2}$$
$$+ 2SO^{3}, KO + 7KCl^{2}.$$

Ces 8 atomes d'acide sulfocyanhydrique se décomposent en 3 atomes d'acide chlorhydrique et 1 atome de corps jaune, sous l'influence de 6 atomes de chlore et 1 atome d'eau:

$$C^{8}N^{8}H^{8}S^{8} + H^{2}O + Cl^{6} = C^{8}N^{8}H^{4}OS^{8} + 3Cl^{2}H^{2}.$$

L'acide sulfocyanhydrique peut encore subir d'autres transfor-

mations dépendantes de la concentration et de la température à laquelle on opère

Quand on fait arriver du chlore dans une dissolution très-étendue d'acide sulfocyanhydrique, il ne se forme pas trace du corps jaune, mais on obtient du cyanogène, de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Quand on emploie de l'acide concentré, il y a toujours, outre les corps que je viens de nommer, production du corps jaune. On conçoit très-aisément, d'après cela, pourquoi il ne se forme pas de corps jaune quand on fait passer le chlore dans une dissolution diluée de sulfocyanure de potassium, comme M. Liebig l'avait déjà observé.

Quand on opère à chaud, ces réactions sont beaucoup plus compliquées. Quand on fait arriver du chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium sans la refroidir, la température s'élève peu à peu jusqu'à l'ébullition : peu de temps après il se sépare un corps jaune, il se dégage de l'acide sulfocyanhydrique, de l'acide carbonique et du cyanogène ; cependant ce dernier ne se produit qu'en petite quantité. La liqueur, séparée du corps jaune insoluble, contient une quantité considérable d'ammoniaque ; par l'évaporation il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, tandis qu'en calcinant faiblement le résidu, on trouve qu'il est presque entièrement composé de sulfate de potasse, dont une partie se trouve à l'état de sulfate acide.

Le corps jaune qui se produit dans cette circonstance possède, à peu de chose près, les propriétés du corps précédent ; il a une couleur un peu plus claire ; l'alcool bouillant en dissout une petite quantité. La dissolution alcoolique précipite les sels de plomb et d'argent en jaune.

0gr,439 ont donné 0gr,291 d'acide carbonique, et 0gr,050 d'eau ; 0gr,203 calcinés avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, ont donné 0gr, 820 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 55,86 pour 100 de soufre. Cette quantité est précisément celle que M. Liebig avait trouvée. Ces nombres correspondent à la formule suivante :

$$C^8 N^8 H^6 O S^9,$$

qui donne

		Calcul.	Expérience.
C^8.......	606,80	18,59	18,22
N^8.......	708,16	21,70	21,26 (calculé)
H^6.. ...	37,44	1,14	1,26
O.......	100,00	3,08	3,40 (perte)
S^9.......	1810,44	55,49	55,86
	3262,84	100,00	100,00

En considérant cette formule, nous trouvons que la relation entre les proportions de carbone et de soufre n'est plus la même que dans l'acide sulfocyanhydrique, mais qu'il renferme plus de soufre. Il est très-possible, d'après cela, que ce corps ne soit que le

mélange du corps jaune que nous avons déjà étudié, avec un nouveau produit de la décomposition de l'acide persulfocyanhydrique. Sa production s'explique de la manière la plus simple. Le sulfocyanure de potassium est décomposé de la même manière que dans les réactions précédentes ; il se forme de l'acide sulfocyanhydrique, de l'acide cyanhydrique ou du cyanogène, du sulfate de potasse et du chlorure de potassium. L'acide sulfocyanhydrique se transforme en corps jaune, sous l'influence du chlore, avec production d'acide chlorhydrique. Celui-ci transforme une portion d'acide sulfocyanhydrique en acide carbonique, ammoniaque et hydrogène sulfuré, que le chlore détruit à l'instant même où il prend naissance en formant de l'acide sulfurique et chlorhydrique. La grande quantité d'acide qui prend naissance par ces réactions transforme une portion de l'acide sulfocyanhydrique mis en liberté, en acide hypersulfocyanhydrique et acide cyanhydrique. L'acide hypersulfocyanhydrique, à son tour, est décomposé par l'excès de chlore. C'est à cette décomposition qu'est due la présence d'un excès de soufre dans le corps jaune obtenu à chaud. L'acide cyanhydrique lui-même subit la transformation en cyanogène et acide chlorhydrique sous l'influence du chlore, et en partie aussi en acide carbonique et ammoniaque, sous l'influence oxydante du même corps.

D'après la concentration de la dissolution du sulfocyanure de potassium employé, l'un ou l'autre des produits cités dominera.

Produits de la décomposition du sulfocyanure de potassium sous l'influence de l'acide nitrique.

Quand on chauffe une dissolution de sulfocyanure de potassium avec de l'acide nitrique, il se produit une réaction très-violente accompagnée d'un dégagement très-considérable d'acide carbonique et de bioxyde d'azote : il se dépose un corps jaune ; le liquide contient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. M. Liebig avait déjà constaté ces faits.

En général, les propriétés de ce corps sont les mêmes que celles des corps jaunes obtenus au moyen du chlore ; cependant sa dissolution dans la potasse est moins colorée.

I. 0gr,439 de ce corps ont donné 0.301 d'acide carbonique et 0,050 d'eau.
II. 0gr,330 calcinés avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, ont donné 1,294 de sulfate de baryte, ou 54,11 de soufre pour 100.

Ces nombres correspondent

Carbone.......	18,85	
Azote.........	21,99	(calculé)
Hydrogène.....	1,25	
Oxygène.......	3,80	(perte)
Soufre	54,11	
	100,00	

On ne peut tirer aucune formule de ces nombres. Le rapport du carbone au soufre est plus fort dans cette substance que celui des mêmes éléments dans l'acide sulfocyanhydrique; sa production résulte de la destruction de l'acide sulfocyanhydrique et de l'acide persulfocyanhydrique.

La formation de tous les produits qui prennent naissance pendant cette réaction est très-facile à expliquer; une portion de l'acide sulfocyanhydrique est changée en acide cyanhydrique et en acide hypersulfocyanhydrique sous l'influence de l'acide nitrique en excès; ensuite celui-ci les attaque, et il se dégage du bioxyde d'azote; une autre portion se transforme en corps jaune en lui fournissant de l'oxygène et en oxydant en partie l'acide sulfocyanhydrique; enfin une troisième portion est complétement détruite en fournissant de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

L'étude du corps qui se forme sous l'influence du chlore et de l'acide nitrique est très-difficile. Il est insoluble dans tous les véhicules, de telle façon qu'on ne peut jamais savoir si c'est un corps unique ou un mélange. Il est même très-probable qu'il se forme plusieurs corps à la fois, puisque, aussitôt qu'ils se sont formés, ils sont soumis à l'action décomposante du chlore et de l'acide nitrique qui les modifient de plus en plus, et finissent par les faire disparaître en entier à l'état d'acide carbonique, d'acide sulfurique et d'ammoniaque, comme M. Liebig l'a prouvé.

Quant à leurs formules rationnelles, elles seront discutées dans un prochain Mémoire.

Action du chlore sec sur les sulfocyanures secs.

D'après les recherches de M. Liebig (*Pogg. Ann.*, 1829, t. IV, p. 541), quand on traite du sulfocyanure de potassium sec par un courant de chlore sec, il se produit du chlorure de soufre, du chlorure de cyanogène et un corps volatil d'un jaune rougeâtre qui contient, à peu près, la même quantité de soufre que celui qu'on obtient par l'intermédiaire de l'eau; le même corps se produit en petité quantité en traitant le sulfocyanure d'argent par le chlore. Ce corps jaune n'est, très-probablement, qu'un produit du chlore; on ne l'obtient qu'en très-petite quantité. Il est très-probable que le chlore qu'on emploie sec contient une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui met de l'acide sulfocyanhydrique en liberté; celui-ci, en se décomposant, forme le corps jaune.

J'ai fait passer un courant de chlore, lavé à l'eau d'abord, sur une colonne de chlorure de chaux, ensuite sur du chlorure de calcium, enfin sur du sulfocyanure d'argent, et je n'ai obtenu que du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène. M. Liebig a obtenu les mêmes résultats avec le sulfocyanure de plomb.

Les combinaisons anhydres de sulfocyanogène sont très-probablement décomposées par le chlore, de telle façon que le soufre est

enlevé d'abord, et qu'il reste une combinaison de cyanogène, laquelle sous l'influence d'un excès de chlore, se change en chlorure de cyanogène et en une combinaison chlorurée.

Considérations générales sur la composition rationnelle des acides sulfocyanhydrique et hypersulfocyanhydrique.

On a admis, jusqu'à présent, que les combinaisons sulfocyaniques renferment un radical de sulfocyanogène, et que l'acide sulfocyanhydrique était une combinaison hydrogénée de ce radical. Cette hypothèse, émise par M. Berzelius, reçut un appui considérable quand on crut avoir isolé le radical. M. Berzelius fait remarquer, dans son *Traité de Chimie* (3ᵉ et 4ᵉ édit. *All.*, v. II, p. 234), « qu'on peut regarder les sulfocyanures comme des sulfosels, dans » lesquels la moitié du soufre forme une sulfobase avec le métal. » Qu'on se représente l'oxygène des cyanates remplacé par une » quantité équivalente de soufre, on obtient un sulfocyanosel dont » la composition est identique avec celle d'un sulfocyanure mé- » tallique. D'après cette opinion, l'acide sulfocyanhydrique serait » un acide analogue à la combinaison acide d'acide fluorhydrique » avec le fluorure de bore ou avec le fluorure de silicium, c'est-à- » dire d'acide sulfhydrique et d'un sulfure de cyanogène qu'on » n'a pas isolé encore. Plusieurs circonstances s'opposent à l'ad- » mission de ces vues, et rendent un arrangement pareil des mo- » lécules peu probable. »

La grande analogie de l'acide sulfocyanhydrique avec l'hydrate d'acide cyanique a d'abord été remarquée par M. Liebig (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVIII, p. 5), et déjà, en 1834, l'analogie de l'urée avec le sulfocyanure d'ammonium l'engagea à entreprendre des recherches dans cette direction.

En considérant, en effet, les propriétés des sulfocyanures et des cyanates, on trouve la plus grande analogie entre ces corps. Les sulfocyanures se forment par les mêmes procédés que les cyanates; de même que le cyanure de potassium calciné en présence d'oxygène se change en cyanate, de même aussi ce corps se change en sulfocyanure quand on le met en présence du soufre dans des circonstances analogues. L'acide sulfocyanhydrique et l'acide cyanique offrent aussi beaucoup d'analogie. Ils ne peuvent exister à l'état de concentration, et se détruisent; seulement les produits sont différents.

Il serait important de s'assurer si l'acide cyanique ne se transforme pas en acide cyanhydrique et en un acide plus oxygéné; il possède, en effet, le même nombre d'atomes simples que l'acide sulfocyanhydrique; les 2 équivalents d'oxygène de l'acide cyanique sont remplacés par 2 équivalents de soufre dans l'acide sulfocyanhydrique.

L'acide cyanique se transforme, sous l'influence des acides et en fixant de l'eau, en acide carbonique et ammoniaque. L'acide sulfo-

cyanhydrique, traité de la même manière, se transforme en acide carbonique, sulfure de carbone et ammoniaque, parfois en acide carbonique, hydrogène sulfuré et ammoniaque. L'acide sulfocyanhydrique doit donc se transformer en sulfure de carbone et ammoniaque sous l'influence d'un corps sulfuré dont la composition est analogue à celle de l'eau :

$$C^4N^2H^2S^2 + S^2H^4 = C^2S^4 + N^2H^6.$$

Le sulfure de carbone est à l'acide sulfocyanhydrique ce que l'acide carbonique est à l'acide cyanique.

Il est très-difficile d'expliquer la transformation de l'acide sulfocyanhydrique en acide hypersulfocyanhydrique, et celle de l'acide hypersulfocyanhydrique lui-même en soufre et acide sulfocyanhydrique, surtout si on admet un radical particulier dans chacun de ces corps; tandis que si on les regarde comme des différents degrés de sulfuration d'un même radical, c'est-à-dire du cyanogène, alors ces décompositions sont analogues à celles de certaines combinaisons oxygénées.

La réaction produite par le chlore humide sur les sulfocyanures peut surtout nous éclairer sur leur constitution rationnelle. Si le sulfocyanure de potassium était un composé renfermant le radical $C^2N^2S^2$ combiné au potassium, le chlore devrait former du chlorure de potassium et mettre à nu le radical. Cependant, parmi les nombreux produits de cette réaction, nous ne trouvons pas de corps qui possède cette composition. A la vérité, on pourrait admettre qu'au moment où le radical est mis à nu, il se décompose sous l'influence du chlore en cyanogène, acide sulfurique et acide chlorhydrique; mais une décomposition de ce genre ne peut s'opérer tant qu'il y a un excès du sulfocyanure dans le liquide; de même qu'il ne se forme pas de chlorure d'iode ou d'acide iodique et chlorhydrique avant que tout l'iodure ne soit décomposé lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution d'iodure de potassium. On ne peut expliquer de cette manière la formation de l'acide sulfurique, cyanhydrique, sulfocyanhydrique, qu'on remarque dès le commencement de la réaction, quand on traite le sulfocyanure de potassium par le chlore. Si on admet, au contraire, que le sulfocyanure de potassium est une combinaison analogue au cyanate de potasse, c'est-à-dire une combinaison d'un corps électro-négatif avec un corps électro-positif ($C^2N^2S + H^2S$), alors toutes les décompositions produites par le chlore sur le sulfocyanure de potassium s'expliquent avec facilité et sont même une conséquence nécessaire de la constitution de ce corps. De même que le chlorate de potasse perd par la chaleur l'oxygène de l'acide chlorique et l'oxygène de la base pour se transformer en chlorure de potassium; de même que l'hydrogène enlève l'oxygène au sulfate de potasse et le transforme en sulfure de potassium à une température élevée, de même aussi le sulfocyanure de po-

chauffé dans un tube, il fond, dégage un peu d'acide sulfhydrique et se sublime complétement; brûlé sur une lame de platine, il disparaît et produit de l'acide sulfureux.

I. $0^{gr},126$ de ce corps, calcinés avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné 0,887 de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},381$ brûlés par de l'oxyde de cuivre, n'ont pas donné d'acide carbonique, mais 0,014 d'eau.

D'où l'on tire :

Soufre =	97,12	pour 100.
Eau .. =	3,68	"
	100,80	

La dissolution jaune ne renferme ni sulfocyanure ni sulfure d'ammonium. Quand on y ajoute un acide dilué, il se dépose de l'acide hypersulfocyanhydrique en petites aiguilles, et le liquide filtré ne renferme pas d'acide sulfocyanhydrique; mais celui-ci prend naissance si l'on élève la température du liquide, tandis qu'en employant de l'acide concentré, il se dépose de l'acide hypersulfocyanhydrique, et il se forme de l'acide sulfocyanhydrique. Si l'on concentre cette liqueur ammoniacale, soit à chaud, soit à froid dans le vide, il se forme de l'acide hypersulfocyanhydrique qui se dépose sous la forme d'une poudre jaune; le liquide se décolore de plus en plus, et il reste du sulfocyanure d'ammonium en dissolution. En répétant le traitement par l'ammoniaque sur l'acide hypersulfocyanhydrique, on finit par le convertir, en entier, en acide sulfocyanhydrique et soufre. La quantité de soufre qui se dépose à chaque traitement ne s'élève guère à plus de 5 pour 100 du poids de l'acide hypersulfocyanhydrique employé, et la quantité de sulfocyanure formé est également très-minime; la plus grande partie de l'acide employé échappe à la réaction. Cette décomposition repose sur une réaction toute particulière de l'acide hypersulfocyanhydrique qui n'a lieu que sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, et en présence de l'eau. En effet, quand on fait passer un excès de gaz ammoniac sec sur l'acide sec, une portion du gaz est absorbée; en y ajoutant ensuite de l'eau, le tout se dissout sans qu'il se manifeste de dépôt sensible de soufre. Vient-on à chauffer la dissolution limpide ainsi obtenue, il se dégage de l'ammoniaque, et il y a formation d'un dépôt de soufre. Une partie de l'acide hypersulfocyanhydrique se combine avec l'ammoniaque, tandis qu'une autre portion, beaucoup moins considérable, se décompose en soufre et en une combinaison sulfocyanique particulière qui contient moins de soufre que l'acide hypersulfocyanhydrique, mais plus que l'acide sulfocyanhydrique; l'ébullition et les acides concentrés la changent en acides sulfocyanhydrique et hypersulfocyanhydrique.

La décomposition s'opère très-probablement de la manière suivante : 2 atomes d'acide hypersulfocyanhydrique se décomposent en 1 atome de soufre et 1 atome d'une combinaison représentée par la formule :

$$C^4 N^4 H^4 S^5,$$

qui, par sa décomposition, fournit 1 atome d'acide sulfocyanhydrique et 1 atome d'acide hypersulfocyanhydrique.

On est obligé d'admettre cette combinaison intermédiaire parce que la dissolution ammoniacale qu'on obtient, après avoir séparé le soufre, ne contient pas la moindre trace de sulfocyanure d'ammonium, qui ne se forme que sous l'influence de l'évaporation ou d'un acide énergique en excès. La facilité avec laquelle ce corps se décompose empêche de l'isoler.

Les alcalis, les terres alcalines se comportent de la même manière que l'ammoniaque, avec cette différence cependant, que l'acide hypersulfocyanhydrique ne se sépare pas et reste combiné avec la base. Les combinaisons de l'acide hypersulfocyanhydrique n'ont rien de caractéristique, on ne peut les séparer des sulfocyanures qui se forment en même temps; elles précipitent les sels métalliques comme le ferait l'acide libre.

Il est très-facile de comprendre la manière d'être de l'acide hypersulfocyanhydrique. A 150 degrés, il commence à se décomposer en donnant de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique; jusque vers 200 degrés la décomposition ne s'active que peu. En chauffant davantage, on obtient du sulfure de carbone et du soufre, ensuite de l'ammoniaque, et il reste du mellon qui se décompose en cyanogène à une température rouge. Comme l'ammoniaque ne se dégage qu'à une température très-élevée, il est très-probable qu'il se forme d'abord de la mélamine, et que celle-ci se décompose en ammoniaque et mellon.

L'acide sulfocyanhydrique, qui prend naissance dans ces circonstances, se change lui-même en acide cyanhydrique et en acide hypersulfocyanhydrique qui se dépose à la partie supérieure des vases.

M. Liebig annonce avoir observé une formation de sulfure de carbone, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur du sulfocyanure de potassium fondu. L'acide sulfocyanhydrique, dans cette circonstance, se dédouble en acide cyanhydrique et acide hypersulfocyanhydrique, et la production de sulfure de carbone, par la décomposition de ce dernier acide, doit s'opérer nécessairement dans les portions chaudes du tube.

Produits de la décomposition du sulfocyanure de potassium sous l'influence du chlore et de l'eau.

M. Liebig, le premier, s'est occupé de cette étude; il a trouvé qu'en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de

sulfocyanure de potassium, il se forme un corps jaune qui contient le carbone et l'azote dans le rapport de 2 : 1, et le soufre, dans la même proportion, en centièmes, que le radical de l'acide sulfocyanhydrique, et qu'on a regardé comme tel. M. Parnell s'en est occupé dans ces derniers temps, et il a cherché à démontrer que ce corps, qu'on avait regardé comme du sulfocyanogène, renfermait de l'oxygène et de l'hydrogène. Ensuite, MM. Gundlach et Bengiesser se sont occupés du même sujet sur la recommandation de M. Liebig ; ils ont confirmé, en partie, les résultats de M. Parnell, mais ils ont démontré, en outre, qu'il y avait plusieurs corps jaunes différant entre eux par leur composition. Ces données étant incomplètes et n'apprenant, en définitive, que l'existence de ces corps, j'ai cru devoir étudier cette réaction.

Quand on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium, qu'on refroidit constamment, il s'y dépose un corps rouge-jaunâtre ; il se forme en même temps de l'acide sulfurique, de l'acide cyanhydrique ou du cyanogène, sans traces d'ammoniaque ou d'acide carbonique ; quand il y a formation d'acide carbonique, il provient du cyanate de potasse qui peut se trouver mélangé au sulfocyanure. Cela arrive souvent quand on prépare le sulfocyanure de potassium en fondant le prussiate jaune avec du soufre, et que la température a été trop élevée. La liqueur filtrée, dont on a séparé le corps jaune, contient beaucoup d'acide chlorhydrique libre, et laisse, comme résidu de son évaporation, une masse saline contenant du sulfate de potasse et un excès de chlorure de potassium. La substance jaune possède les propriétés suivantes : elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La potasse liquide et diluée la dissout très-difficilement à froid ; à chaud, la dissolution s'opère rapidement et entièrement ; la liqueur possède une couleur rouge intense. Les acides la précipitent intacte de cette dissolution ; mais si on la maintient pendant quelque temps en ébullition, elle se décolore ; les acides en précipitent un corps moins coloré ; il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique. L'ammoniaque n'en dissout qu'une petite quantité ; quand on la chauffe, elle se décompose en soufre, acide sulfocyanhydrique, sulfure de carbone, ammoniaque et mellon.

I. 0gr,396 ont donné 0,286 d'acide carbonique et 0,034 d'eau.

II. 0gr,506 d'une portion de matière qu'on avait d'abord dissoute dans la potasse caustique, et qu'on avait précipitée par un acide, ont donné 0,370 d'acide carbonique et 0,056 d'eau.

III. 0gr,302 calcinés avec un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, ont donné 1,159 de sulfate de baryte.

IV. 0gr,260 d'une autre préparation, traités de la même manière, ont donné 0,984 de sulfate de baryte.

On s'est assuré que cette substance ne renfermait pas de chlore en la faisant brûler sur de la chaux.

Ces nombres s'accordent tout à fait avec ceux obtenus par M. Parnell.

	Volckel.				
	I.	II.	III.	IV.	Parnell.
C^6......	19,85	20,11	"	"	20,06
N........	23,16	23,46	"	"	23,23
H........	0,95	1,22	"	"	0,92
S.........	"	"	53,12	52,24	52,59
O........	"	"	"	"	3,20

M. Parnell admet la formule

$$C^{12} N^{12} H^{6} OS^{12},$$

qui donne en centièmes

C.........	20,24
N.........	23,45
H.........	0,83
O.........	2,21
S.........	53,27
	100,00

Mais comme ces nombres diffèrent assez du résultat de l'expérience, surtout en ce qui regarde l'oxygène, je propose la formule

$$C^{8} N^{8} H^{4} OS^{8},$$

qui se déduit mieux du sulfocyanure de potassium, et qui s'accorde mieux avec les résultats obtenus; elle donne, en effet,

C^8.......	606,80	19,92
N^8.......	708,16	23,22
H^4.......	24,96	0,81
O.......	100,00	3,28
S^8.......	1609,28	52,77
	4049,20	100,00

Je ne peux cependant pas assurer que cette formule soit la véritable formule rationnelle de ce corps, car je ne connais aucun moyen de prendre l'équivalent de ce corps; en outre, il est encore douteux que ce soit un corps unique ou un mélange de plusieurs corps; la concordance entre mes résultats et ceux obtenus par M. Parnell rend cette première supposition probable. Cependant, quand on examine ce corps au microscope, on aperçoit très-distinctement des points beaucoup plus clairs les uns que les autres; mais cette propriété n'est pas décisive, car la coloration plus ou moins intense de ce corps dépend de la concentration des liquides dans lesquels il se forme. Quoi qu'il en soit, l'explication que M. Parnell donne sur sa formation n'est pas exacte. D'après lui, 6 atomes de sulfocya-

nure de potassium, 12 atomes de chlore et 3 atomes d'eau donnent 6 atomes de chlorure de potassium et 1 atome du corps jaune; mais il reste alors 2 atomes d'oxygène. M. Parnell suppose que ces 2 atomes d'oxygène font passer une portion du corps jaune à l'état d'acide cyanique et d'acide sulfurique; le premier acide se transforme en acide carbonique et ammoniaque.

Mais la formation de l'acide chlorhydrique ne s'explique pas de cette manière, et j'ai déjà fait remarquer plus haut qu'il ne se forme ni acide carbonique ni ammoniaque quand on emploie du sulfocyanure de potassium pur et quand la réaction se fait à froid, mais qu'il y a toujours formation d'acide cyanhydrique, ou, avec un excès de chlore, formation de cyanogène.

Comme le corps jaune renferme de l'hydrogène, il ne peut provenir que de la décomposition d'une substance hydrogénée, c'est-à-dire de l'acide sulfocyanhydrique. Quand on fait réagir du chlore sur du sulfocyanure de potassium, il se fait d'abord de l'acide sulfocyanhydrique; mais celui-ci ne peut se former que par l'intermédiaire d'un acide. 1 atome de sulfocyanure de potassium se transforme, sous l'influence du chlore, en 2 atomes d'acide sulfurique, 5 atomes d'acide chlorhydrique et cyanogène; ces acides formés rendent libre une portion d'acide sulfocyanhydrique du sulfocyanure de potassium non décomposé, et la formation du corps prouve ce fait par l'action du chlore sur l'acide libre. On peut aisément s'assurer que la décomposition s'effectue réellement de cette manière quand on fait arriver du chlore dans une dissolution de sulfocyanure de potassium, en quantité telle qu'une petite portion du sel seulement soit attaquée; il suffit de chauffer la dissolution pour apercevoir le dégagement d'acide cyanhydrique et sulfocyanhydrique.

La décomposition s'opère de telle façon que le chlore enlève d'abord le soufre du sulfocyanure de potassium et laisse du cyanure de potassium, qui se décompose en acide cyanhydrique sous l'influence des acides qui se sont formés; l'acide cyanhydrique à son tour se détruit et forme du cyanogène sous l'influence du chlore. Le résultat final de l'action peut se définir de la manière suivante: 9 atomes de sulfocyanure de potassium, 14 atomes de chlore et 8 atomes d'eau donnent 1 atome double de cyanogène, 8 atomes d'acide sulfocyanhydrique, 2 atomes de sulfate de potasse et 7 atomes de chlorure de potassium :

$$C^{18}N^{18}S^{18}K^{9} + H^{16}O^{8} + Cl^{14} = C^{2}N^{2} + 8C^{2}N^{2}H^{2}S^{2}$$
$$+ 2SO^{3},KO + 7KCl^{2}.$$

Ces 8 atomes d'acide sulfocyanhydrique se décomposent en 3 atomes d'acide chlorhydrique et 1 atome de corps jaune, sous l'influence de 6 atomes de chlore et 1 atome d'eau :

$$C^{8}N^{8}H^{8}S^{8} + H^{2}O + Cl^{6} = C^{8}N^{8}H^{4}OS^{8} + 3Cl^{2}H^{2}.$$

L'acide sulfocyanhydrique peut encore subir d'autres transfor-

mations dépendantes de la concentration et de la température à laquelle on opère.

Quand on fait arriver du chlore dans une dissolution très-étendue d'acide sulfocyanhydrique, il ne se forme pas trace du corps jaune, mais on obtient du cyanogène, de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Quand on emploie de l'acide concentré, il y a toujours, outre les corps que je viens de nommer, production du corps jaune. On conçoit très-aisément, d'après cela, pourquoi il ne se forme pas de corps jaune quand on fait passer le chlore dans une dissolution diluée de sulfocyanure de potassium, comme M. Liebig l'avait déjà observé.

Quand on opère à chaud, ces réactions sont beaucoup plus compliquées. Quand on fait arriver du chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium sans la refroidir, la température s'élève peu à peu jusqu'à l'ébullition : peu de temps après il se sépare un corps jaune, il se dégage de l'acide sulfocyanhydrique, de l'acide carbonique et du cyanogène ; cependant ce dernier ne se produit qu'en petite quantité. La liqueur, séparée du corps jaune insoluble, contient une quantité considérable d'ammoniaque ; par l'évaporation il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, tandis qu'en calcinant faiblement le résidu, on trouve qu'il est presque entièrement composé de sulfate de potasse, dont une partie se trouve à l'état de sulfate acide.

Le corps jaune qui se produit dans cette circonstance possède, à peu de chose près, les propriétés du corps précédent ; il a une couleur un peu plus claire ; l'alcool bouillant en dissout une petite quantité. La dissolution alcoolique précipite les sels de plomb et d'argent en jaune.

$0^{gr},439$ ont donné $0^{gr},291$ d'acide carbonique, et $0^{gr},050$ d'eau ; $0^{gr},203$ calcinés avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, ont donné $0^{gr},820$ de sulfate de baryte, ce qui correspond à 55,86 pour 100 de soufre. Cette quantité est précisément celle que M. Liebig avait trouvée. Ces nombres correspondent à la formule suivante :

$$C^8 N^4 H^6 O S^9,$$

qui donne

		Calcul.	Expérience.
C^8.......	606,80	18,59	18,22
N^4.......	708,16	21,70	21,26 (calculé)
H^6.. ...	37,44	1,14	1,26
O.......	100,00	3,08	3,40 (perte)
S^9.......	1810,44	55,49	55,86
	3262,84	100,00	100,00

En considérant cette formule, nous trouvons que la relation entre les proportions de carbone et de soufre n'est plus la même que dans l'acide sulfocyanhydrique, mais qu'il renferme plus de soufre. Il est très-possible, d'après cela, que ce corps ne soit que le

mélange du corps jaune que nous avons déjà étudié, avec un nouveau produit de la décomposition de l'acide persulfocyanhydrique. Sa production s'explique de la manière la plus simple. Le sulfocyanure de potassium est décomposé de la même manière que dans les réactions précédentes; il se forme de l'acide sulfocyanhydrique, de l'acide cyanhydrique ou du cyanogène, du sulfate de potasse et du chlorure de potassium. L'acide sulfocyanhydrique se transforme en corps jaune, sous l'influence du chlore, avec production d'acide chlorhydrique. Celui-ci transforme une portion d'acide sulfocyanhydrique en acide carbonique, ammoniaque et hydrogène sulfuré, que le chlore détruit à l'instant même où il prend naissance en formant de l'acide sulfurique et chlorhydrique. La grande quantité d'acide qui prend naissance par ces réactions transforme une portion de l'acide sulfocyanhydrique mis en liberté, en acide hypersulfocyanhydrique et acide cyanhydrique. L'acide hypersulfocyanhydrique, à son tour, est décomposé par l'excès de chlore. C'est à cette décomposition qu'est due la présence d'un excès de soufre dans le corps jaune obtenu à chaud. L'acide cyanhydrique lui-même subit la transformation en cyanogène et acide chlorhydrique sous l'influence du chlore, et en partie aussi en acide carbonique et ammoniaque, sous l'influence oxydante du même corps.

D'après la concentration de la dissolution du sulfocyanure de potassium employé, l'un ou l'autre des produits cités dominera.

Produits de la décomposition du sulfocyanure de potassium sous l'influence de l'acide nitrique.

Quand on chauffe une dissolution de sulfocyanure de potassium avec de l'acide nitrique, il se produit une réaction très-violente accompagnée d'un dégagement très-considérable d'acide carbonique et de bioxyde d'azote: il se dépose un corps jaune; le liquide contient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. M. Liebig avait déjà constaté ces faits.

En général, les propriétés de ce corps sont les mêmes que celles des corps jaunes obtenus au moyen du chlore; cependant sa dissolution dans la potasse est moins colorée.

I. 0gr,439 de ce corps ont donné 0,301 d'acide carbonique et 0,050 d'eau.
II. 0gr,330 calcinés avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, ont donné 1,294 de sulfate de baryte, ou 54,11 de soufre pour 100.

Ces nombres correspondent

Carbone......	18,85	
Azote...	21,99	(calculé)
Hydrogène.....	1,25	
Oxygène.......	3,80	(perte)
Soufre	54,11	
	100,00	

On ne peut tirer aucune formule de ces nombres. Le rapport du carbone au soufre est plus fort dans cette substance que celui des mêmes éléments dans l'acide sulfocyanhydrique; sa production résulte de la destruction de l'acide sulfocyanhydrique et de l'acide persulfocyanhydrique.

La formation de tous les produits qui prennent naissance pendant cette réaction est très-facile à expliquer ; une portion de l'acide sulfocyanhydrique est changée en acide cyanhydrique et en acide hypersulfocyanhydrique sous l'influence de l'acide nitrique en excès ; ensuite celui-ci les attaque, et il se dégage du bioxyde d'azote ; une autre portion se transforme en corps jaune en lui fournissant de l'oxygène et en oxydant en partie l'acide sulfocyanhydrique ; enfin une troisième portion est complétement détruite en fournissant de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

L'étude du corps qui se forme sous l'influence du chlore et de l'acide nitrique est très-difficile. Il est insoluble dans tous les véhicules, de telle façon qu'on ne peut jamais savoir si c'est un corps unique ou un mélange. Il est même très-probable qu'il se forme plusieurs corps à la fois, puisque, aussitôt qu'ils se sont formés, ils sont soumis à l'action décomposante du chlore et de l'acide nitrique qui les modifient de plus en plus, et finissent par les faire disparaître en entier à l'état d'acide carbonique, d'acide sulfurique et d'ammoniaque, comme M. Liebig l'a prouvé.

Quant à leurs formules rationnelles, elles seront discutées dans un prochain Mémoire.

Action du chlore sec sur les sulfocyanures secs.

D'après les recherches de M. Liebig (*Pogg. Ann.*, 1829, t. IV, p. 541), quand on traite du sulfocyanure de potassium sec par un courant de chlore sec, il se produit du chlorure de soufre, du chlorure de cyanogène et un corps volatil d'un jaune rougeâtre qui contient, à peu près, la même quantité de soufre que celui qu'on obtient par l'intermédiaire de l'eau ; le même corps se produit en petite quantité en traitant le sulfocyanure d'argent par le chlore. Ce corps jaune n'est, très-probablement, qu'un produit du chlore ; on ne l'obtient qu'en très-petite quantité. Il est très-probable que le chlore qu'on emploie sec contient une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui met de l'acide sulfocyanhydrique en liberté; celui-ci, en se décomposant, forme le corps jaune.

J'ai fait passer un courant de chlore, lavé à l'eau d'abord, sur une colonne de chlorure de chaux, ensuite sur du chlorure de calcium, enfin sur du sulfocyanure d'argent, et je n'ai obtenu que du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène. M. Liebig a obtenu les mêmes résultats avec le sulfocyanure de plomb.

Les combinaisons anhydres de sulfocyanogène sont très-probablement décomposées par le chlore, de telle façon que le soufre est

enlevé d'abord, et qu'il reste une combinaison de cyanogène, laquelle sous l'influence d'un excès de chlore, se change en chlorure de cyanogène et en une combinaison chlorurée.

Considérations générales sur la composition rationnelle des acides sulfocyanhydrique et hypersulfocyanhydrique.

On a admis, jusqu'à présent, que les combinaisons sulfocyaniques renferment un radical de sulfocyanogène, et que l'acide sulfocyanhydrique était une combinaison hydrogénée de ce radical. Cette hypothèse, émise par M. Berzelius, reçut un appui considérable quand on crut avoir isolé le radical. M. Berzelius fait remarquer, dans son *Traité de Chimie* (3e et 4e édit. *All.*, v. II, p. 234), « qu'on peut regarder les sulfocyanures comme des sulfosels, dans » lesquels la moitié du soufre forme une sulfobase avec le métal. » Qu'on se représente l'oxygène des cyanates remplacé par une » quantité équivalente de soufre, on obtient un sulfocyanosel dont » la composition est identique avec celle d'un sulfocyanure mé- » tallique. D'après cette opinion, l'acide sulfocyanhydrique serait » un acide analogue à la combinaison acide d'acide fluorhydrique » avec le fluorure de bore ou avec le fluorure de silicium, c'est-à- » dire d'acide sulfhydrique et d'un sulfure de cyanogène qu'on » n'a pas isolé encore. Plusieurs circonstances s'opposent à l'ad- » mission de ces vues, et rendent un arrangement pareil des mo- » lécules peu probable. »

La grande analogie de l'acide sulfocyanhydrique avec l'hydrate d'acide cyanique a d'abord été remarquée par M. Liebig (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVIII, p. 5), et déjà, en 1834, l'analogie de l'urée avec le sulfocyanure d'ammonium l'engagea à entreprendre des recherches dans cette direction.

En considérant, en effet, les propriétés des sulfocyanures et des cyanates, on trouve la plus grande analogie entre ces corps. Les sulfocyanures se forment par les mêmes procédés que les cyanates; de même que le cyanure de potassium calciné en présence d'oxygène se change en cyanate, de même aussi ce corps se change en sulfocyanure quand on le met en présence du soufre dans des circonstances analogues. L'acide sulfocyanhydrique et l'acide cyanique offrent aussi beaucoup d'analogie. Ils ne peuvent exister à l'état de concentration, et se détruisent; seulement les produits sont différents.

Il serait important de s'assurer si l'acide cyanique ne se transforme pas en acide cyanhydrique et en un acide plus oxygéné; il possède, en effet, le même nombre d'atomes simples que l'acide sulfocyanhydrique; les 2 équivalents d'oxygène de l'acide cyanique sont remplacés par 2 équivalents de soufre dans l'acide sulfocyanhydrique.

L'acide cyanique se transforme, sous l'influence des acides et en fixant de l'eau, en acide carbonique et ammoniaque. L'acide sulfo-

cyanhydrique, traité de la même manière, se transforme en acide carbonique, sulfure de carbone et ammoniaque, parfois en acide carbonique, hydrogène sulfuré et ammoniaque. L'acide sulfocyanhydrique doit donc se transformer en sulfure de carbone et ammoniaque sous l'influence d'un corps sulfuré dont la composition est analogue à celle de l'eau :

$$C^4N^2H^2S^4 + S^2H^4 = C^2S^4 + N^2H^6.$$

Le sulfure de carbone est à l'acide sulfocyanhydrique ce que l'acide carbonique est à l'acide cyanique.

Il est très-difficile d'expliquer la transformation de l'acide sulfocyanhydrique en acide hypersulfocyanhydrique, et celle de l'acide hypersulfocyanhydrique lui-même en soufre et acide sulfocyanhydrique, surtout si on admet un radical particulier dans chacun de ces corps; tandis que si on les regarde comme des différents degrés de sulfuration d'un même radical, c'est-à-dire du cyanogène, alors ces décompositions sont analogues à celles de certaines combinaisons oxygénées.

La réaction produite par le chlore humide sur les sulfocyanures peut surtout nous éclairer sur leur constitution rationnelle. Si le sulfocyanure de potassium était un composé renfermant le radical $C^2N^2S^2$ combiné au potassium, le chlore devrait former du chlorure de potassium et mettre à nu le radical. Cependant, parmi les nombreux produits de cette réaction, nous ne trouvons pas de corps qui possède cette composition. A la vérité, on pourrait admettre qu'au moment où le radical est mis à nu, il se décompose sous l'influence du chlore en cyanogène, acide sulfurique et acide chlorhydrique; mais une décomposition de ce genre ne peut s'opérer tant qu'il y a un excès du sulfocyanure dans le liquide; de même qu'il ne se forme pas de chlorure d'iode ou d'acide iodique et chlorhydrique avant que tout l'iodure ne soit décomposé lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution d'iodure de potassium. On ne peut expliquer de cette manière la formation de l'acide sulfurique, cyanhydrique, sulfocyanhydrique, qu'on remarque dès le commencement de la réaction, quand on traite le sulfocyanure de potassium par le chlore. Si on admet, au contraire, que le sulfocyanure de potassium est une combinaison analogue au cyanate de potasse, c'est-à-dire une combinaison d'un corps électro-négatif avec un corps électro-positif ($C^2N^2S + H^2S$), alors toutes les décompositions produites par le chlore sur le sulfocyanure de potassium s'expliquent avec facilité et sont même une conséquence nécessaire de la constitution de ce corps. De même que le chlorate de potasse perd par la chaleur l'oxygène de l'acide chlorique et l'oxygène de la base pour se transformer en chlorure de potassium; de même que l'hydrogène enlève l'oxygène au sulfate de potasse et le transforme en sulfure de potassium à une température élevée, de même aussi le sulfocyanure de po-

tassium, traité par le chlore, doit lui céder son soufre et se transformer en cyanure de potassium, puisqu'en général le chlore se comporte vis-à-vis des combinaisons du soufre comme l'hydrogène vis-à-vis des combinaisons oxygénées.

Cependant les sulfocyanures possèdent une propriété qui paraît être en désaccord avec cette théorie. Les sulfocyanures métalliques en effet, traités par l'hydrogène sulfuré, se transforment en sulfures métalliques, et l'acide sulfocyanhydrique est mis en liberté, tandis que les sulfosels inorganiques ne possèdent pas cette propriété. Mais il est facile de se rendre compte de cette circonstance. On a considéré, jusqu'à présent, l'hydrogène sulfuré comme un corps capable de jouer le rôle d'un acide vis-à-vis des combinaisons sulfurées; mais quand on cherche à se rendre un compte exact de son rôle, on trouve que parfois il joue le rôle d'un acide et parfois celui d'une base, et qu'il se comporte avec ces combinaisons de la même manière que l'eau vis-à-vis des combinaisons oxygénées. L'hydrogène sulfuré ne se combine qu'avec les sulfures dont les oxydes forment des combinaisons très-stables avec l'eau. Nous connaissons des combinaisons d'oxyde et d'eau qui n'ont pas leurs correspondantes avec l'hydrogène sulfuré; par exemple les hydrates d'oxyde de plomb et de cuivre. Si l'hydrogène sulfuré ne se combine pas avec ces sulfures, nous pouvons en conclure que ses propriétés électro-chimiques sont très-rapprochées. L'hydrogène sulfuré joue le rôle de base dans l'acide sulfocyanhydrique et dans le mercaptan, comme le sulfure de mercure joue le rôle de base dans le sulfocyanure de mercure.

De même que l'eau intervenant comme base déplace beaucoup d'oxydes, par exemple les sels de mercure, en jouant le rôle d'une base faible, de même aussi l'hydrogène sulfuré peut décomposer les sulfocyanures métalliques à l'égard desquels il joue le rôle de base. Le sulfocyanure de plomb n'est décomposé qu'en petite quantité, tandis que le sulfocyanure de mercure, d'après les expériences de Wœhler, est décomposé très-facilement et en totalité. D'après la théorie donnée, la décomposition par l'hydrogène sulfuré ne pourrait pas être complète; cependant, comme l'acide sulfocyanhydrique est volatil, il est facile d'expliquer la décomposition totale du sel.

Considérons un autre sulfosel, le sulfarséniate de sulfure de potassium, dont la composition est $As^2S^5 + KS$. Le sulfure insoluble qui pourrait en être séparé par une décomposition quelconque, est le sulfure d'arsenic; il est contenu dans le sel comme élément électro-négatif. Si l'hydrogène sulfuré est incapable de le déplacer, nous en concluons tout naturellement que le sulfure d'arsenic est un sulfure plus énergique que l'hydrogène sulfuré.

Il résulte de toutes ces considérations que les acides sulfocyanhydrique et persulfocyanhydrique sont des sulfacides et qu'ils possèdent la composition rationnelle qu'on leur a donnée plus haut.

DESCRIPTION DE PLUSIEURS INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS NOUVEAUX POUR DÉTERMINER LES CONSTANTES D'UN CIRCUIT VOLTAIQUE ;

PAR M. CHARLES WHEATSTONE,

Membre de la Société royale de Londres, professeur de Physique expérimentale de King's College, à Londres, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, etc., etc.

(Tiré des *Transactions Philosophiques,* part. II, année 1843)

Traduit de l'anglais par M. J.-V. FAYEUX.

---

§ I. — Je me propose, dans ce Mémoire, de rendre compte de divers instruments et procédés que j'ai inventés et employés depuis plusieurs années dans le but de rechercher les lois des courants électriques. L'objet pratique vers lequel mon attention a été principalement dirigée, et pour lequel ces instruments ont été originairement construits, était de déterminer les conditions les plus avantageuses à la production d'effets électriques à travers des circuits d'une grande étendue, afin de constater, au point de vue pratique, la possibilité de transmettre des signaux au moyen de courants électriques, à des distances plus considérables qu'on ne l'avait tenté jusqu'alors.

Guidé par la théorie de Ohm, et à l'aide des instruments que je vais décrire, j'ai complétement réussi dans cette entreprise; mais l'usage des nouveaux instruments n'est pas limité à cet objet spécial; j'ai la confiance qu'on les trouvera d'un grand secours dans toutes les recherches ayant rapport aux lois des courants électriques, et aux diverses applications pratiques que l'on voit se multiplier chaque jour de cet agent étonnant. Source énergique de lumière, de chaleur, d'action chimique, de puissance mécanique, il nous suffira de connaître les conditions dans lesquelles ses

divers effets peuvent se manifester le plus économiquement et le plus énergiquement possible, pour être en état de juger si les hautes espérances conçues de plusieurs côtés, au sujet de quelques-unes de ces applications, sont fondées sur une prévision raisonnable ou sur de fausses conjectures. La théorie dont nous sommes actuellement en possession suffit amplement à nous diriger sûrement dans cette recherche; mais les expériences n'ont pas encore été assez multipliées pour nous mettre à même d'obtenir, sinon dans quelques cas peu nombreux, les valeurs numériques des constantes qui entrent dans divers circuits voltaïques; et, sans cette connaissance, il nous est impossible d'arriver à aucune conclusion exacte.

§ II. — Les instruments et les procédés que je vais décrire étant tous fondés sur les principes établis par Ohm, dans sa théorie du circuit voltaïque, et cette belle et féconde théorie n'étant point encore généralement comprise et admise même de plusieurs personnes, se livrant elles-mêmes à des recherches originales, j'oserais à peine espérer être compris dans les descriptions et explications que je vais donner si je ne les faisais précéder d'un exposé succinct des principaux résultats qui en ont été déduits. On apercevra bien vite combien les idées claires de forces et de résistances électro-motrices, substituées aux notions vagues d'intensité et de quantité, qui ont si longtemps prévalu, nous mettent en état de donner des explications satisfaisantes de phénomènes très-importants, dont les lois ont, jusqu'à présent, été enveloppées d'obscurité et de doute. A considérer les lois du circuit électrique du point de vue où nous ont placés les travaux de Ohm, il n'existe guère une seule branche des sciences expérimentales dans laquelle des phénomènes aussi nombreux et aussi variés soient exprimés par des formules d'une telle simplicité et d'une aussi grande généralité. Dans la plupart des sciences physiques, les faits d'observation et d'expérience ont mar-

ché d'un pas égal avec les principes généralisateurs de la théorie ; seule, cette science les avait accumulés dans une prolifique abondance sans qu'aucune tentative heureuse eût été faite pour les exprimer mathématiquement. Mais ce progrès est maintenant heureusement effectué, et ce qui n'a été jusqu'à présent qu'une simple matière à des conjectures spéculatives se trouve transporté dans le domaine de la philosophie positive.

Par *force électro-motrice* on entend la cause qui, dans un circuit, donne naissance, lorsqu'il est fermé, à un courant électrique, et, lorsqu'il ne l'est pas, à une tension électroscopique. Par *résistance*, on veut indiquer l'obstacle opposé au passage du courant électrique par les corps qu'il a à traverser ; ce mot signifie l'inverse de ce qu'on appelle ordinairement leur pouvoir conducteur.

Lorsque la vitesse, dans une portion quelconque du circuit, est accrue ou diminuée, soit en faisant varier la force électro-motrice, soit par un changement dans la résistance de cette portion, la vitesse, dans toutes les autres parties du circuit, augmente ou diminue dans un degré correspondant. De sorte que dans le même temps donné, la même quantité d'électricité passe toujours par chaque section transversale du circuit.

La force du courant est directement proportionnelle à la somme des forces électro-motrices qui sont en activité dans le circuit, et inversement proportionnelle à la résistance totale de toutes ses parties ; ou, en d'autres mots, la force du courant est égale à la somme des forces électro-motrices divisées par la somme des résistances.

Représentons par F la force du courant, par E les forces électro-motrices, et par R les résistances : alors

$$F = \frac{E}{R}.$$

La longueur d'un fil de cuivre d'une épaisseur donnée,

dont la résistance égale la somme des résistances d'un circuit, est ce que Ohm appelle sa longueur réduite, expression que l'on trouvera souvent commode d'employer.

Si l'on augmente ou diminue proportionnellement les forces électro-motrices et les résistances d'un circuit, la force du courant demeure la même, ou $\frac{E}{R} = \frac{nE}{nR}$. D'où il suit qu'un seul élément voltaïque ou une batterie composée d'un nombre quelconque d'éléments exactement semblables produit le même effet pourvu que l'on n'interpose, dans le circuit, aucune résistance additionnelle. De même un élément thermo-électrique, et un élément voltaïque, produiront le même effet si la grande infériorité de force électro-motrice du premier est compensée par une diminution correspondante dans sa résistance ; dans un appareil thermo-électrique, la résistance est en général faible, parce que le circuit est entièrement métallique, tandis que dans un élément voltaïque la résistance du liquide est toujours considérable.

Toute résistance interposée diminue la force du courant, mais les effets en sont d'autant moindres qu'elle est plus petite, proportionnellement aux autres résistances du circuit. D'où il résulte que dans deux circuits produisant des courants d'égale force, si la même résistance est introduite, les forces des deux courants peuvent être affaiblies dans des proportions très-différentes. Un seul élément voltaïque $\frac{E}{R}$, et une série composée d'un nombre quelconque de pareils éléments $\frac{nE}{nR}$, forment des circuits dans lesquels les courants ont la même force ; mais les résultats obtenus seront très-différents suivant que la résistance ajoutée est faible ou considérable, comparée aux résistances primitives des circuits. Si elle est faible, les effets des deux circuits resteront sensiblement les mêmes ; mais si elle est considé-

nable, la résistance qui affaiblit grandement le courant dans le circuit d'un seul élément ne produit qu'un affaiblissement insignifiant dans celui de la série. Ce fait explique la nécessité d'employer une série pour vaincre de grandes résistances. Les mêmes remarques s'appliquent à la comparaison d'un circuit thermo-électrique avec un circuit voltaïque.

La formule suivante est l'expression générale de la force du courant dans un circuit voltaïque, complété par un fil conjonctif; les plaques métalliques des éléments voltaïques étant parallèles les unes aux autres et d'égale grandeur,

$$F = \frac{nE}{\frac{nRD}{S} + \frac{rl}{s}},$$

F est la force du courant, E la force électro-motrice d'un seul élément, n le nombre des éléments, R la résistance spécifique du liquide, D l'épaisseur de la couche liquide ou la distance des plaques, S la section des plaques en contact avec le liquide, r la résistance spécifique du fil métallique conjonctif, l sa longueur, s sa section.

Traduisant dans la langue ordinaire, nous avons les lois suivantes : La force électro-motrice d'un circuit voltaïque varie avec le nombre des éléments, et la nature des métaux et des liquides qui constituent chaque élément, mais ne dépend en aucune façon des dimensions d'aucune de leurs parties.

La résistance de chaque élément est directement proportionnelle à la distance où se trouvent les plaques l'une de l'autre dans le liquide, et à la résistance spécifique de ce liquide, et inversement proportionnelle à la surface des plaques en contact avec lui.

La résistance du fil conjonctif du circuit est inversement proportionnelle à sa section.

Les limites de ce Mémoire ne me permettent pas de

m'arrêter plus longtemps aux conséquences de la théorie du circuit électrique de Ohm; je suis obligé de renvoyer, pour de plus amples développements, à l'ouvrage de l'auteur: *Die Galvanische kette Mathematisch bearbeitet,* Berlin, 1827, à ses divers autres Mémoires, publiés dans le *Jahrbuch der Physik,* de Schweigger, et aux applications plus récentes de la théorie faites par Fechner, Lenz, Jacobi, Poggendorff, Pouillet, etc.

Il est cependant une classe de considérations qu'il m'est indispensable d'exposer, parce que sur elles sont fondés plusieurs des instruments et des procédés que j'aurai occasion de mentionner dans la suite; je fais allusion aux lois de distribution du courant électrique dans les diverses parties du circuit, lorsqu'on juxtapose un conducteur latéral pour dériver une portion du courant d'une étendue limitée de ce même circuit.

Représentons par λ la longueur réduite de la portion du circuit d'où le courant est partiellement dérivé, par λ' celle du fil de dérivation, et par L celle de la partie non divisée du circuit. On peut démontrer que la force du courant, dans chacun des conducteurs adjacents λ et λ', est en raison inverse de leurs longueurs réduites, et que la longueur réduite d'un seul fil métallique qui, substitué aux deux, n'altérerait pas la force du courant, est $\frac{\lambda\lambda'}{\lambda + \lambda'}$, que nous représenterons par Λ.

La force du courant dans le circuit primitif, avant l'introduction du fil métallique qui le bifurque, se trouvera donc exprimée ainsi:

$$F = \frac{E}{L + \lambda},$$

et celle du courant, dans les trois portions différentes du circuit altéré, représentée par les expressions suivantes :

Dans la portion principale, ou non divisée L,

$$F_1 = \frac{E}{L + \Lambda} = \frac{E(\lambda + \lambda')}{L(\lambda + \lambda') + \lambda\lambda'}.$$

Dans la portion d'où le courant a été partiellement dérivé λ,

$$F_2 = \frac{E}{L + \Lambda} \cdot \frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{E\lambda'}{L(\lambda + \lambda') + \lambda\lambda'}.$$

Dans la portion qui détourne une partie du courant, ou λ',

$$F_3 = \frac{E}{L + \Lambda} \cdot \frac{\Lambda}{\lambda'} = \frac{E\lambda}{L(\lambda + \lambda') + \lambda\lambda'}.$$

§ III. — Rarement un progrès réel se trouve effectué dans une théorie scientifique sans exiger, dans sa terminologie, un changement correspondant. Maintenant qu'il est prouvé, au delà de toute espèce de doute, que les diverses sources d'une action électrique continue ne diffèrent entre elles que par la somme de leurs forces électro-motrices modifiées par la résistance du circuit dont elles font partie, il devient important, pour donner de la précision aux vérités que nous exposerons, et pour nous soustraire aux circonlocutions autrement inévitables, d'adopter, pour exprimer la source d'un courant, des termes généraux, sans aucun rapport au mode particulier de sa production; j'emploierai donc le mot *rhéomoteur* pour désigner tout appareil qui donne naissance à un courant électrique, que ce soit un élément voltaïque ou une batterie voltaïque, un élément thermo-électrique ou une batterie thermo-électrique, ou enfin toute autre source quelconque d'un courant électrique. En parlant d'un seul élément, je l'appellerai un *élément rhéomoteur*, et je donnerai le nom de *série rhéomotrice* à ce que l'on nomme habituellement une pile ou une batterie voltaïque ou thermo-électrique. Je me servirai encore des expressions ordinaires lorsque j'aurai à parler des sources spéciales de production des courants électriques; mais lorsque je me sers des termes généraux,

on doit les entendre comme s'appliquant indifféremment à toutes ces sources.

Le besoin d'un terme général pour désigner un instrument propre à mesurer la force d'un courant électrique indépendant de sa construction particulière a été longtemps senti. J'emploierai dans ce but le mot *rhéomètre,* tout en continuant à me servir, parfois, de ceux de galvanomètre, voltamètre, etc., pour distinguer les instruments particuliers auxquels ces noms ont été donnés, quoique peut-être les termes de rhéomètre galvanique, chimique, calorifique, etc., leur seraient mieux appropriés.

C'est peut-être ici le lieu d'expliquer un petit nombre de termes que j'ai souvent l'occasion d'employer, quoique ce ne soit pas dans le cours de ce Mémoire. Par *rhéotome* je désigne un instrument qui interrompt périodiquement un courant, et par *rhéotròpe* un instrument qui le renverse alternativement. Un *rhéoscope* est un instrument pour constater simplement l'existence d'un courant électrique. Le mot *rhéostat* sera expliqué plus loin. Je n'ai point introduit ces termes, que l'on trouvera très-commodes, et qui nous mettront en état d'exposer beaucoup plus clairement des propositions générales, sans avoir pour moi de bonnes autorités. Le mot *réophore* était employé par Ampère, pour désigner le fil conjonctif d'un appareil voltaïque, comme portant ou transmettant le courant; et le mot *rhéomètre,* proposé pour la première fois par M. Péclet, comme synonyme de galvanomètre, a été généralement adopté par les auteurs français qui ont écrit sur la physique.

§ IV. — La méthode que je vais exposer pour déterminer les constantes dans un circuit réophorique, est essentiellement celle adoptée par Fechner, Lenz, Pouillet, etc., dans leurs vérifications expérimentales de la théorie de Ohm.

On détermine la résistance d'un circuit en observant la force du courant, d'abord sans aucune résistance addition-

nelle interposée dans le circuit, puis après avoir ajouté une résistance connue. Alors

$$F = \frac{E}{R}, \quad \text{et} \quad F' = \frac{E}{R + r},$$

d'où

$$\frac{F}{F'} = \frac{R + r}{R},$$

équation d'où l'on déduit facilement la valeur de R, toutes les autres quantités qui y entrent étant connues,

$$R = \frac{F'}{F - F'} r.$$

La force électro-motrice d'un circuit s'obtient en multipliant la force du courant par la résistance totale; car puisque $E = \frac{E}{R}$, on a $E = FR$.

Le principe de cette méthode est extrêmement simple; mais la difficulté de déterminer immédiatement la force d'un courant au moyen d'un galvanomètre est un obstacle à son emploi général. Fechner (1) mesurait la force du courant par le nombre d'oscillations de l'aiguille, placée à angle droit avec la direction des circonvolutions du fil, opération très-fastidieuse; d'autres ont employé les déviations de l'aiguille, les degrés correspondants de force ayant été préalablement déterminés par quelque procédé particulier, ou déduits de quelque règle dépendant de la construction particulière de l'instrument. Une autre objection contre l'emploi d'un galvanomètre pour mesurer la force d'un courant naît des changements qui ont souvent lieu dans l'intensité magnétique de l'aiguille, surtout lorsqu'elle a été soumise à l'action d'un courant trop fort.

Le principe de ma méthode consiste à employer, au lieu de résistances constantes, des résistances variables, rame-

(1) *Massbestimmungen über die Galvanische kette.* Leipsiek, 1831, page 5.



nant par là, à l'égalité, les courants dans les circuits comparés, et concluant du total de la résistance introduite ou supprimée pour passer d'une déviation de l'aiguille à une autre, les valeurs des forces électro-motrices et des résistances du circuit, selon les conditions particulières de l'expérience. Cette méthode n'exige aucune connaissance des forces correspondantes aux différentes déviations de l'aiguille.

Pour appliquer ce principe, il est nécessaire d'avoir un moyen de varier la résistance interposée de manière à ce qu'elle change graduellement dans des limites voulues quelconques. Pour y parvenir, j'ai inventé deux instruments : l'un, destiné aux circuits dans lesquels la résistance est considérable ; l'autre, pour ceux dans lesquels elle se trouve faible (1).

§ V. — Le premier instrument est représenté, *fig.* 1, A, *Pl. III.* *g* est un cylindre de bois, *h* un cylindre de laiton, tous deux du même diamètre, et ayant leurs axes parallèles. Sur le cylindre de bois est entaillée une rainure en hélice, et à l'une de ces extrémités est fixé un anneau de cuivre, auquel est attaché l'un des bouts d'un long fil métallique d'un très-petit diamètre. Ce fil, lorsqu'il est enroulé autour du cylindre de bois, remplit toute la rainure, et est fixé, par son autre bout, à l'extrémité opposée du cylindre de cuivre. Deux ressorts *j* et *k* pressant, l'un, con-

---

(1) Ici l'auteur a placé une note où il établit par ses explications et la déclaration de M. Jacobi, qu'il ne pouvait avoir, lorsqu'il créa ses deux instruments, aucune connaissance de celui du même genre inventé par ce dernier et fondé sur le même principe, quoique différant dans sa construction. Du reste, M. Jacobi n'en avait fait usage que pour régulariser la force des courants, et il n'employa la même méthode de détermination des constantes dans un circuit voltaïque qu'après qu'elle lui eût été communiquée par l'auteur, dans un voyage qu'il fit en Angleterre. Les Mémoires contenant les résultats de ses investigations furent réimprimés dans les *Annales de Poggendorff*, et la note répond aussi à une réclamation de priorité dans l'emploi de la méthode faite à cette occasion par le savant éditeur.

tre l'anneau de cuivre du cylindre de bois, l'autre, contre l'extrémité du cylindre de cuivre *h*, au moyen de deux vis de jonction, peuvent être mis en communication avec les fils métalliques du circuit. La manivelle mobile *m* sert à faire tourner les cylindres sur leurs axes. Lorsqu'elle est placée sur le cylindre *h*, et tournée de gauche à droite, le fil métallique se déroule de dessus le cylindre de bois, et s'enroule sur le cylindre de cuivre; mais lorsqu'on l'adapte au cylindre *g*, et qu'on la tourne de droite à gauche, le contraire a lieu. Les circonvolutions sur le cylindre de bois étant isolées, et tenues séparées l'une de l'autre par la rainure, le courant suit la longueur entière du fil enroulé sur ce cylindre; mais les circonvolutions sur le cylindre de cuivre n'étant pas isolées, le courant passe immédiatement du point du fil en contact avec le cylindre au ressort *k*. La partie efficace de la longueur du fil métallique se réduit donc à la portion variable enroulée sur le cylindre de bois.

Dans l'instrument que j'emploie ordinairement, les cylindres ont 6 pouces anglais de longueur et 1 $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre; le filet de la vis est de $\frac{1}{40}$ de pouce, et le fil, qui est de laiton, a $\frac{1}{100}$ de pouce de diamètre. Je fais usage d'un fil très-mince et d'un métal mauvais conducteur afin de pouvoir introduire une plus grande résistance dans le circuit.

Il y a une échelle placée pour mesurer le nombre des circonvolutions déroulées, et, pour donner les fractions de circonvolution; un index, fixé à l'axe de l'un des cylindres, parcourt les divisions d'un cercle gradué.

Comme le principal usage de cet instrument est d'ajuster ou régler le circuit de manière à obtenir un degré de force constant, je lui ai donné le nom de *rhéostat*.

La *fig.* 1, *Pl. III*, montre la disposition du circuit lorsqu'il est préparé pour une expérience. B est un galvanomètre très-sensible, à aiguille astatique, portant un mi-

croscope pour lire les divisions du cercle, ce qui facilite grandement les observations. C est le rhéomoteur.

J'ai besoin de faire ici une digression d'un instant pour décrire l'élément voltaïque que j'ai employé dans la plupart de mes recherches rhéométriques, et que j'ai reconnu très-constant dans son action, et commode pour les manipulations. Il est complétement inutile de faire usage d'éléments de grande dimension dans de telles investigations; car, lorsqu'on introduit des résistances considérables dans les circuits, ce qui arrive le plus fréquemment, ils ne produisent pas sensiblement des effets plus grands que des éléments plus petits, et, dans tous les cas, les mesures peuvent se déterminer aussi exactement avec de petits éléments qu'avec des grands.

L'élément voltaïque C consiste en un petit vase carré de porcelaine vernie, dont les faces latérales ont 2 pouces anglais de long et 1 $\frac{1}{2}$ pouce de hauteur, au centre duquel est placé un petit cylindre poreux, de terre cuite ou de bois, rempli d'un amalgame liquide de zinc, l'espace entre ces deux vases étant occupé par une solution de sulfate de cuivre. Dans cette solution se trouve placée une bande d'une feuille mince de cuivre, pliée en long sur elle-même, parallèlement au cylindre, et du bord de laquelle on a découpé une petite lisière qui y reste adhérente, et a été retournée pour qu'on pût y attacher le fil métallique du circuit ou la plonger dans l'amalgame d'un autre élément semblable. La *fig.* 3, *Pl. III*, représente plusieurs éléments ainsi construits, combinés pour former une série. On doit voir qu'en principe ce n'est là qu'une légère modification de la batterie constante du professeur Daniell, l'amalgame liquide de zinc étant employé comme dans la première expérience de M. Kemp, au lieu de barres ou de plaques de zinc amalgamé, et la solution acide ayant été mise de côté. Cet arrangement, outre qu'il est très-constant dans son action, est extrêmement économique et facile à manipuler.

On peut substituer au cuivre un métal négatif quelconque, pourvu que le liquide interposé soit une solution d'un sel de ce métal.

§ VI. — Le rhéostat que j'emploie pour des circuits dans lesquels la résistance est comparativement faible est représenté dans la *fig.* 2 A, *Pl. III*. *a* est un cylindre de bois bien sec, sur la surface duquel une rainure est creusée en hélice; un gros fil de cuivre est enroulé autour du cylindre occupant la rainure, et formant comme le filet d'une vis. Immédiatement au-dessus du cylindre, et parallèlement à son axe, est placée une barre métallique triangulaire *b*, portant un curseur *c*; à ce curseur est adapté un ressort *d* qui presse constamment contre les spires du fil de cuivre, cédant à toutes les petites inégalités. L'un des bouts de l'hélice métallique est attaché à un anneau de laiton *e*, contre lequel presse un ressort *f* qui est en communication, au moyen d'une vis de jonction, avec l'une des extrémités du circuit; l'autre extrémité du circuit est retenue par une vis semblable, se trouvant en connexion métallique avec la barre triangulaire de métal. En tournant la manivelle *h*, le cylindre se meut sur son axe dans l'une ou l'autre direction, et le curseur *c*, guidé par le fil de cuivre, glisse le long de la barre, avançant ou reculant suivant que le cylindre tourne à droite ou à gauche; le curseur venant à se mettre en contact avec un point différent du fil de cuivre, une résistance différente est introduite dans le circuit, occasionnée par la seule portion du fil, comprise entre le curseur et le bout qui est en communication avec le ressort *f*. Le cylindre de l'instrument que j'ai construit a 10 $\frac{1}{2}$ pouces anglais de longueur et 3 $\frac{1}{4}$ pouce de diamètre; le fil est de cuivre, de $\frac{1}{16}$ de pouce de diamètre, et fait 108 circonvolutions autour du cylindre. Les dimensions de l'instrument, la grosseur, la longueur, et la matière du fil métallique, peuvent être variées selon les limites de la résistance variable qu'on désire introduire dans le circuit, et le degré

d'exactitude avec lequel il est nécessaire de mesurer ces variations.

La *fig.* 2, *Pl. III*, représente la disposition d'un circuit thermo-électrique dans lequel cet instrument a été interposé. C est l'élément thermo-électrique; B le galvanomètre qui, dans ce cas-ci, ne doit point porter de nombreuses circonvolutions d'un fil métallique mince comme dans l'arrangement précédent, car on introduirait par là une trop grande résistance dans le circuit, mais doit consister en une seule plaque épaisse, ou un gros fil métallique faisant un seul tour. Je pense même qu'il serait préférable d'adopter la méthode qui sera décrite § XV, de détourner une portion du courant du fil d'un galvanomètre sensible. Tout rhéomoteur dans lequel la résistance est faible peut être employé conjointement avec cette forme du rhéostat, au lieu de l'élément thermo-électrique décrit.

Le rhéostat particulièrement, sous la dernière forme que nous venons de décrire, peut être utilement employé comme régulateur d'un courant électrique pour maintenir exactement le même degré de force, pendant un temps quelconque voulu, ou pour le changer dans toute proportion exigée. Interposé dans le circuit d'une machine électro-magnétique, quelques variations qu'éprouve le rhéomoteur dans son énergie, la même vitesse peut être constamment rendue au courant, en tournant le cylindre du régulateur à gauche ou à droite, suivant qu'elle augmente ou diminue. De même toute autre vitesse, dans des limites données, peut être obtenue en ajustant convenablement le rhéostat. Puisque la consommation des matières employées pour une batterie voltaïque dans laquelle il n'existe point d'action locale, est inversement proportionnelle à la résistance du circuit, cette méthode d'altérer la vitesse a un avantage que ne possède aucune autre; la force effective est toujours strictement proportionnelle à la quantité de matières consumées à produire la puissance, point

qui serait par la suite d'une très-grande importance, si de nouveaux perfectionnements parvenaient jamais à tirer d'une machine électro-magnétique une source avantageuse de puissance mécanique.

Dans les opérations de l'électro-typie, l'avantage de se servir du rhéostat est évident. En en variant la position de temps en temps, de manière à tenir l'aiguille d'un galvanomètre sur le même point, on peut maintenir un courant au degré quelconque d'énergie voulue, pendant un temps quelconque, sans aucun accroissement ou diminution notable; et comme la nature du dépôt, lorsque la solution dont on l'obtient reste la même, ne varie qu'avec la force du courant et la grandeur de la surface sur laquelle le métal est réduit, lorsqu'on a une fois obtenu un bon effet, on peut, sans difficulté et avec certitude, reproduire les mêmes circonstances et éliminer complétement les chances du hasard.

Cet avantage est donc, je le répète, évident dans les opérations de l'électro-typie, de l'électro-dorure, etc., et dans la production des couleurs de Nobili. Mais ce n'est point ici le lieu de s'étendre sur ce sujet.

§ VII. — *Unité de mesure de la résistance.* — Il est de la plus haute importance d'avoir, pour mesurer les résistances, un terme de comparaison exact et que l'on puisse aisément reproduire. On pourrait se servir, pour cet effet, d'un fil de cuivre d'une longueur et d'un diamètre donnés; mais comme de très-petites différences de diamètre sont accompagnées de différences considérables dans les résistances des fils métalliques, il convient mieux de prendre pour unité de résistance un fil métallique d'une longueur et d'un poids donnés, ce qui permet de déterminer très-exactement de faibles différences. Je prendrai donc, dans toutes mes expériences, pour unité de résistance un fil de cuivre de 1 pied anglais (1) de long et pesant 100 grains (*poids anglais*). Le

(1) Le pied anglais vaut 0m,304 ; 100 grains valent 5gr,9.

diamètre de ce fil est les 0,071 d'un pouce anglais, et il est intermédiaire aux numéros désignés dans le commerce, à Londres, comme du quinze et du seize.

§ VIII. — *Bobines de résistance.* — Il est souvent nécessaire de mesurer des résistances beaucoup trop grandes pour qu'on puisse y parvenir au moyen du rhéostat, quoique la longueur réduite de son fil métallique soit considérable. Je puis, par exemple, désirer connaître la résistance du fil des électro-aimants de mon appareil télégraphique qui a souvent plusieurs centaines de mètres de longueur, ou celle que présente une très-longue ligne télégraphique, ou la résistance d'une certaine étendue d'un liquide mauvais conducteur. Dans tous ces cas et dans une foule d'autres, j'emploie un autre instrument qui me met en état d'interposer dans le circuit des résistances en quantités quelconques et d'obtenir cependant, par l'adjonction du rhéostat qui lui sert comme d'un régulateur qui le complète et le perfectionne, un degré d'exactitude aussi parfait qu'on le désire. Cet instrument est représenté *Pl. III, fig.* 1, D: il consiste en six bobines autour de chacune desquelles s'enroule un fil de cuivre très-fin recouvert de soie et d'un diamètre de $\frac{1}{200}$ de pouce; deux de ces fils ont 50 pieds anglais de long, les autres ont respectivement 100, 200, 400 et 800 pieds. Les deux bouts de chaque fil sont attachés à des fils métalliques courts et d'un fort diamètre, fixés aux faces supérieures des cylindres et servant à réunir tous les fils en une seule longueur continue. Les deux fils métalliques, *a*, *b*, forment les extrémités de ces fusées qui les réunissent au circuit. Sur la face supérieure de chaque cylindre est un ressort double de laiton mobile autour d'un centre, de sorte que ses extrémités puissent poser à volonté ou sur les bouts des gros fils qui servent à réunir toutes les bobines, ou en être écartées et ne poser que sur le bois. Dans la dernière position, le courant du circuit est obligé de suivre les circonvolutions de la bobine; mais dans la première position le courant suit le

ressort et soustrait du circuit la résistance entière de la bobine. Quand tous les ressorts posent sur les gros fils métalliques, la résistance de toute la série des cylindres est supprimée; mais en tournant les ressorts de manière à introduire différentes bobines dans le circuit, on peut y faire entrer tout multiple de 50 pieds jusqu'à 1600.

Comme on ne peut pas rigoureusement compter sur la mesure exacte de ces grandes longueurs de fil métallique, il est bon de constater le nombre d'unités de résistance de chaque fil enroulé, ce qui, à l'aide du rhéostat, peut aisément s'effectuer. J'ai trouvé que la résistance entière des 1600 pieds était équivalente à 21888o unités de résistance, ou pieds du fil métallique pris pour terme de comparaison. J'emploie parfois une série auxiliaire de fils enroulés combinés de la même manière que les précédents, consistant en six bobines du même fil métallique, chacune de 500 verges de long. La longueur réduite de cette série a plus de 233 milles du fil pris pour terme de comparaison. En la combinant avec la précédente, je puis mesurer des résistances égales à 274 $\frac{1}{2}$ milles (1).

§ IX. — Lorsqu'un élément parfaitement constant, un galvanomètre et un rhéostat sont placés dans un circuit, comme on le voit, *fig.* 1, on peut constater la résistance de tout corps interposé de la manière suivante : observez le point sur lequel se tient l'aiguille; retirez alors du circuit le corps dont la résistance doit être mesurée, et, au moyen du rhéostat, ajoutez une longueur de fil suffisante pour ramener l'aiguille au même point. Le nombre d'unités de comparaison correspondant à cette longueur ajoutée sera la mesure cherchée.

Il est important de déterminer la résistance du fil métallique du galvanomètre employé dans les expériences; pour

(1) La verge anglaise vaut environ 1 mètre français, le mille vaut environ $\frac{1}{2}$ de kilomètre.



effectuer cette détermination par la méthode ci-dessus, il serait nécessaire d'avoir un galvanomètre auxiliaire; mais lorsqu'on n'a pas sous la main un second galvanomètre, on peut avoir recours au procédé suivant: prenez deux éléments rhéomoteurs exactement égaux et pour la force électro-motrice et pour la résistance; placez-en un dans le circuit, *fig.* 1, et observez soigneusement la déviation de l'aiguille; interposez ensuite l'autre élément et ramenez l'aiguille au même point par le moyen du rhéostat. La longueur réduite du fil déroulé λ sera la mesure de la résistance du fil du galvanomètre g, plus celle des fils qui établissent la communication r. Retranchant r de λ, la résistance de g sera déterminée,

$$\frac{E}{R+r+g}=\frac{2E}{2R+r+g+\lambda};$$

d'où

$$g=\lambda-r.$$

La résistance du fil métallique d'un galvanomètre, ou toute autre résistance interposée, peut se constater encore plus exactement au moyen des instruments qui seront décrits § XVI.

§ X. — *Procédé pour déterminer la somme des forces électro-motrices d'un circuit voltaïque.*—Le rhéostat fournit un moyen commode de constater la somme des forces électro-motrices en activité dans un circuit voltaïque, sans avoir besoin pour cela de l'aide d'un rhéomètre gradué pour indiquer des forces proportionnelles, ou d'avoir recours au procédé fastidieux de compter les oscillations d'une aiguille, employé par Fechner dans ses investigations. Il sera d'une grande importance pour les progrès futurs de l'électro-chimie d'épargner le temps et la peine dans cette opération, car il reste un très-grand nombre d'expériences de ce genre à faire, et de plus les fluctuations dans les forces électro-motrices de plusieurs circuits, dues à des actions chimiques ou

autres, enlèvent toute espèce de valeur à des observations résultant d'expériences qui exigent un temps considérable.

Le principe sur lequel s'appuie mon procédé est celui-ci : dans deux circuits produisant des effets rhéométriques égaux, la somme des forces électro-motrices, divisée par la somme des résistances, est une quantité constante, c'est-à-dire $\frac{E}{R} = \frac{nE}{nR}$; si E et R croissent ou décroissent proportionnellement, F restera évidemment invariable. Connaissant donc le rapport des résistances dans deux circuits produisant le même effet, nous sommes en état d'en conclure immédiatement celui des forces électro-motrices. Cependant, comme il est difficile, dans plusieurs cas, de déterminer la résistance totale, se composant des résistances partielles du rhéomoteur même, du galvanomètre, du rhéostat, etc., j'ai recours au procédé suivant qui est très-simple. Augmentant la résistance du premier circuit d'une quantité connue r, l'expression devient $\frac{E}{R+r}$; afin de rendre l'effet dans le second circuit égal à celui-ci, il est évident que la résistance ajoutée doit être multipliée par le même facteur que celui qui multiplie les forces électro-motrices et les anciennes résistances, car $\frac{E}{R+r} = \frac{nE}{nR+nr}$. Le rapport des longueurs des résistances ajoutées r et nr, qui est connu immédiatement, donne donc celui des forces électro-motrices.

Dans l'expérience, je procède ainsi : j'interpose le rhéostat et le galvanomètre dans le circuit, et ensuite, au moyen du premier de ces instruments, assisté s'il est nécessaire des cylindres de résistance, j'ajoute une résistance suffisante pour amener l'aiguille exactement à 45 degrés ; je constate ensuite la longueur de fil qu'il faut dérouler de dessus le cylindre de laiton du régulateur, pour réduire la déviation de l'aiguille à 40 degrés. Le nombre des tours donne la mesure de la force électro-motrice, le nombre correspondant

lorsque le rhéomoteur est l'élément pris pour terme de comparaison ayant été préalablement déterminé.

§ XI. — Je joins ici quelques mesures de forces électro-motrices obtenues par le procédé que je viens de décrire.

1. Trois éléments de différentes grandeurs, composés de cuivre, d'une solution de sulfate de cuivre et d'un amalgame liquide de zinc, furent successivement placés dans le circuit. Le nombre de tours exigé pour ramener l'aiguille de 45 à 40 degrés fut :

Le petit élément décrit § V...............	30 tours.
Cylindre de cuivre de 3 ½ pouces anglais de haut et de 2 ½ de diamètre...............	30 tours.
Cylindre de cuivre de 6 pouces de haut et de 3 ½ de diamètre.....................	30 tours.

D'où il suit que, conformément à la théorie, la grandeur d'un élément n'apporte aucune différence dans sa force électro-motrice.

2. Cinq petits éléments de cuivre et d'amalgame de zinc furent chargés respectivement avec les cinq solutions suivantes de cuivre : le sulfate, le sulfate ammoniacal, l'acétate, le perchlorure et le nitrate. Quoique la force du courant produite par chaque élément séparément différât beaucoup de l'un à l'autre, en raison de la conductibilité différente des solutions ; cependant, à l'exception du nitrate, toutes exigèrent le même nombre de tours indiquant des forces électro-motrices égales ; le nitrate présenta des fluctuations entre 23 et 29 degrés, occasionnées probablement par quelque action perturbatrice de l'acide nitrique sur le mercure de l'amalgame.

3. On mesura les forces électro-motrices d'un circuit dans lequel 1, 2, 3, 4, 5 éléments semblables furent successivement placés.

1 élément exige.......	30 tours.
2 éléments...........	61
3 éléments...........	91
4 éléments...........	120
5 éléments...........	150

La force électro-motrice d'un circuit est donc, comme la théorie l'indique, proportionnelle au nombre d'éléments semblables arrangés en série dont se compose son rhéomoteur.

4. Les expériences suivantes furent faites dans le but de déterminer la mesure de la force électro-motrice contraire qui s'établit dans un circuit, lorsqu'on y interpose un voltamètre ou appareil de décomposition. Le liquide, en contact avec les électrodes de platine, était de l'acide sulfurique étendu. La mesure cherchée s'obtient en retranchant le nombre actuel de tours, de celui qui correspondait à la force électro-motrice du circuit avant qu'on y eût interposé l'appareil de décomposition.

		Force électro-motrice contraire.
3 éléments avec l'appareil de décomposition	21 tours.	90 — 21 = 69
4 éléments avec l'appareil de décomposition	50	120 — 50 = 70
5 éléments avec l'appareil de décomposition	79	150 — 79 = 71
6 éléments avec l'appareil de décomposition	109	180 — 109 = 71
		Moyenne....... 70

La force électro-motrice contraire peut donc, dans ce cas, être regardée comme constante et comme étant à celle d'un seul des élements pris pour terme de comparaison, comme 7 : 3. On voit aisément par là comment il se fait qu'il soit nécessaire d'employer trois de ces éléments pour décomposer l'eau dans un appareil portant des électrodes de platine d'une certaine dimension et chargé d'acide sulfurique étendu. La grandeur de cette force contraire varie avec les différents liquides et suivant la nature des électrodes employés. Comme mon objet actuel n'est point d'approfondir ce sujet, mais simplement de donner quelques exemples des mesures qui peuvent être obtenues par la méthode décrite plus haut, je n'entrerai point dans l'examen de ces modifications intéressantes, mais compliquées.

5. La plus grande force électro-motrice qu'un élément voltaïque, consistant en deux métaux et un liquide interposé, puisse manifester, a lieu lorsque le liquide est une

solution d'un sel du métal négatif; de sorte que par le dépôt continuel de ce métal, la surface négative est à l'abri du contact de substances hétérogènes qui tendraient à donner naissance à un courant inverse. Lorsque par suite d'une action chimique, une matière hétérogène solide quelconque est déposée sur la surface négative ou qu'un gaz dégagé s'y trouve adhérent, la force électro-motrice de l'élément est réduite. Les mesures que je vais donner montreront la réduction qui a lieu dans la force électro-motrice d'un élément zinc et cuivre, et dans celle d'un élément zinc et platine, en substituant au sel métallique de l'acide sulfurique étendu; l'altération, dans ce cas, est due à l'adhésion de l'hydrogène à la surface du métal négatif.

Amalgame de zinc, sulfate de cuivre, cuivre.....	30 tours.
Amalgame de zinc, acide sulfur. étendu, cuivre..	20
Amalgame de zinc, chlorure de platine, platine..	40
Amalgame de zinc, acide sulfur. étendu, platine.	27

6. La proportion du zinc dans l'amalgame liquide ne paraît point affecter la force électro-motrice de l'élément voltaïque dont il fait partie; le nombre des tours du rhéostat reste le même quoiqu'on fasse varier considérablement la quantité de zinc. Je fus donc conduit à penser que l'on pourrait obtenir des mesures assez exactes des forces électro-motrices comparatives des métaux des alcalis et des terres. Un élément fut formé d'un amalgame liquide de potassium, de sulfate de zinc et de zinc; la proportion du potassium au mercure était de moins de 2 pour 100; il n'y eut point d'action locale apparente et le courant fut remarquablement constant et continu.

Les forces électro-motrices de différents éléments, dans lesquels le métal positif était un amalgame de potassium, et les métaux positifs, respectivement le zinc, le cuivre et le platine, furent constatés ainsi qu'il suit:

Amalgame de potassium, sulfate de zinc, zinc..	29 tours.
Amalgame de potassium, sulfate de cuivre, cuivre.	59
Amalg. de potassium, chlorure de platine, platine.	69

La force électro-motrice de la première combinaison se rapproche beaucoup de celle de la combinaison zinc et cuivre, et, lorsque la résistance du circuit est équivalente, produit un courant qui a presque le même degré de force.

La troisième combinaison possède une grande énergie électro-motrice, et lorsqu'on interpose dans le circuit un voltamètre muni d'électrodes minces, décompose l'eau fort abondamment.

Il ne serait pas difficile de soumettre à des expériences de ce genre tous les métaux des alcalis et des terres ; les proportions de l'amalgame ne paraissant pas être d'une grande importance, on pourrait les préparer aisément au moyen d'une batterie voltaïque. Il serait intéressant de savoir quel rang le radical hypothétique de l'ammoniaque tiendrait dans cette échelle de forces électro-motrices.

7. On peut obtenir une force électro-motrice encore plus grande en employant, conjointement avec l'amalgame de potassium, une plaque de platine couverte d'une couche excessivement mince de peroxyde de plomb (1). On prépare aisément une plaque de ce genre en en faisant l'électrode positif dans un appareil de décomposition, chargé d'une solution d'acétate de plomb. La couche ainsi formée offre, comme Nobili l'a montré, suivant les variations de son épaisseur, les couleurs des anneaux de Newton.

Amalgame de zinc, acide sulfur. étendu, peroxyde de plomb.	68 tours.
Amalgame de potassium, ac. sulfur. étendu, peroxyde de plomb.	98

On obtient les mesures suivantes en substituant le peroxyde de manganèse au peroxyde de plomb. Le peroxyde

(1) Une série rhéomotrice de 10 de ces éléments aura une force électromotrice égale à celle de 33 éléments de la batterie de Daniell, ou de 50 d'une pile de Wollaston fonctionnant parfaitement. Des expériences sur les combinaisons voltaïques dans lesquelles le peroxyde de plomb est substitué au métal négatif, ont été faites par les professeurs Schonbein (*Phil. Mag.*, 3e série, vol. XII, page 225, mars 1838) et de la Rive (*Archives de l'Électricité*, n° VII, avril 1843).



de manganèse avait été déposé sur une plaque de platine qui formait l'électrode positif d'un appareil de décomposition contenant une solution de chloride de manganèse.

Amalgame de zinc, ac. sulfurique étendu, peroxyde de mangan.	54 tours.
Amalgame de potassium, ac. sulfur. étendu, peroxyde de mangan.	84

On obtient un faible courant en employant une plaque de platine décapée, conjointement avec une autre couverte du peroxyde, combinaison dans laquelle la première joue le rôle du zinc. Dans ce cas le métal positif n'éprouve aucune action chimique; mais du côté négatif le peroxyde est réduit par l'hydrogène dégagé.

8. Les mesures suivantes prouvent d'une manière concluante, que si l'on prend trois métaux dans leur ordre électro-moteur, la force électro-motrice d'un élément voltaïque formé des deux métaux extrêmes est équivalente à la somme des forces électro-motrices des deux éléments formés des métaux consécutifs.

Amalgame de potassium, sulfate de zinc, amalgame de zinc...	29 tours.
Amalgame de zinc, sulfate de cuivre, cuivre................	30
Amalgame de potassium, sulfate de cuivre, cuivre............	59

Amalgame de potassium, sulfate de zinc, amalgame de zinc...	29 tours.
Amalgame de zinc, chlorure de platine, platine.............	40
Amalgame de potassium, chlorure de platine, platine...	69

9. Je désirai comparer la force électro-motrice d'un élément thermo-électrique, dont les deux métaux étaient le bismuth et le cuivre, et dont les soudures opposées étaient exposées aux températures fixes de la glace fondante et de l'eau bouillante, à celle de l'élément voltaïque pris pour unité. Comme l'interposition du galvanomètre diminuait considérablement la force du courant dans le circuit thermo-électrique, de telle sorte que je ne pouvais pas faire avancer l'aiguille à 45 degrés, j'eus recours, dans ce cas particulier, à la déviation de l'aiguille de 10 à 5 degrés. Les rapports des mesures des forces électro-motrices restent les mêmes,

quels que soient les deux points entre lesquels on fait varier l'aiguille, pourvu qu'elles ne changent pas durant la même série d'expériences.

Élément thermo-électrique de bismuth et cuivre, la température des soudures étant 0 et 100 degrés...	8 tours.
Élément voltaïque unité, d'amalgame de zinc, sulfate de cuivre et cuivre........	757 tours.

Les forces électro-motrices relatives sont donc comme 1 : 94,6 (*).

§ XII. — La résistance ou longueur réduite d'un rhéomoteur peut être déterminée par l'un ou l'autre des procédés suivants :

Première méthode. — Placez le galvanomètre et le rhéostat dans le circuit, et réglez le dernier de façon à ce que l'aiguille du galvanomètre s'arrête à un point déterminé. Divisez alors le courant qui traverse le fil métallique du galvanomètre, en plaçant à son côté une résistance égale; l'aiguille reculera. La longueur réduite, mesurée par le nombre de tours du rhéostat qu'il faudra retrancher du circuit pour ramener l'aiguille à son premier point, sera égale à la moitié de la résistance totale de la portion non divisée du premier circuit. La résistance du galvanomètre, des rhéophores et de la portion de fil enroulé du rhéostat qui se trouvait dans le circuit avant l'expérience, ayant été préalablement déterminée, on obtient aisément celle du rhéomoteur en retranchant la première de la résistance totale ainsi mesurée.

Soient E la force électro-motrice, g la résistance du fil du galvanomètre, et R toutes les autres résistances du circuit. La force du courant agissant sur l'aiguille sera $F = \frac{E}{R + g}$; ajouter à côté du fil du galvanomètre un autre fil ayant la

(*) M. Pouillet, par un procédé bien différent, a constaté que ce rapport était comme 1 : 95. (Voyez *Éléments de Physique expérimentale,* 3e édition, tome I, page 631.)



même résistance, c'est comme si on lui substituait un autre fil métallique d'une section double, et l'expression de la résistance du circuit devient $R + \frac{g}{2}$; mais puisque, par suite de la division du courant, il n'y a plus que la moitié de sa force qui agit sur l'aiguille, cette action peut être représentée par $\frac{\frac{1}{2}E}{R + \frac{1}{2}g}$. Pour rendre cette expression équivalente à la première, il faut réduire de moitié la résistance R, car $\frac{E}{R + g} = \frac{\frac{1}{2}E}{\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}g}$. La résistance enlevée du circuit pour effectuer cette réduction est évidemment égale à la moitié de la résistance de la portion non divisée du circuit primitif, ou

$$\frac{E}{R + g} = \frac{\frac{1}{2}E}{R + \frac{1}{2}g - \lambda},$$

d'où

$$\lambda = \frac{R}{2}.$$

Deuxième méthode. — Amenez, au moyen du rhéostat, l'aiguille du galvanomètre à un point déterminé que nous appellerons *b*; constatez la résistance *r* nécessaire pour ramener l'aiguille à un point antérieur *a*; ramenez-la en *b*; alors placez un fil métallique qui se partage le courant avec le galvanomètre, et faites varier ce fil jusqu'à ce que l'aiguille arrive de nouveau en *a*. Lorsque l'aiguille est en *b*, $F = \frac{E}{R + g}$; lorsqu'elle est fixée sur *a*, dans le premier cas $F' = \frac{E}{R + g + r}$; dans le second cas, $F' = \frac{Er'}{R(g + r') + gr'}$; égalant ces deux expressions,

$$\frac{E}{R + g + r} = \frac{Er'}{R(g + r') + gr'},$$

d'où

$$R = \frac{rr'}{g};$$

et comme $r\, r'$ et g sont connus, R s'obtient de suite, et on en déduit ensuite, comme tout à l'heure, la résistance du rhéomoteur.

Si $r' = g$, c'est-à-dire si la résistance du fil du galvanomètre est égale à celle du fil qui en détourne une portion du courant, alors $R = r$.

Troisième méthode. — Amenez l'aiguille à un point quelconque déterminé et constatez, au moyen de l'instrument qui sera décrit § XVIII, quel degré correspond à la moitié de l'intensité ainsi indiquée. Puisque, lorsque la force électro-motrice reste la même, la force du courant est inversement proportionnelle à la résistance totale, pour ramener l'aiguille de a à $\frac{a}{2}$, il faut ajouter une résistance exactement égale à celle qui existait auparavant dans le circuit; ainsi donc le nombre de tours du rhéostat nécessaire pour produire cet effet sera la mesure de la résistance totale du circuit, lorsque l'aiguille se tenait en a. La résistance totale ayant été ainsi mesurée, on obtient celle du rhéomoteur en en retranchant les autres résistances connues, y comprise celle du galvanomètre.

Plus généralement, si les forces a et b de deux courants correspondantes à deux positions stationnaires de l'aiguille sont connues, § XIX, la résistance totale du circuit sera $R = \frac{br}{a - b}$, r étant la résistance ajoutée pour réduire le courant de a à b. Si $a = 2b$, alors $R = r$ comme auparavant.

Quatrième méthode. — Dans le procédé que nous allons décrire et le suivant, on doit employer deux rhéomoteurs exactement égaux; on peut s'assurer de leur égalité de force en les interposant successivement dans le même circuit, où l'un et l'autre devront dévier l'aiguille précisément au même degré.

Placez un des rhéomoteurs dans le circuit et réglez le

rhéostat de manière que l'aiguille indique un degré quelconque choisi arbitrairement, ajoutez alors le second élément à côté du premier, et augmentez la longueur réduite du circuit, en tournant le rhéostat, jusqu'à ce que l'aiguille soit ramenée sur la même division. La quantité connue, mesurée par le nombre des tours du rhéostat dont la longueur réduite du circuit a été augmentée, est égale à la moitié de la résistance d'un seul rhéomoteur. En effet, en plaçant le second rhéomoteur à côté du premier, la résistance de cette portion du circuit est réduite de moitié; donc, pour rétablir la condition première du circuit, on doit ajouter une résistance égale à la moitié de celle du rhéomoteur. Autrement

$$\frac{E}{R+r} = \frac{E}{\frac{R}{2}+r+\lambda},$$

d'où

$$\lambda = \frac{R}{2},$$

R étant la résistance du rhéomoteur et r représentant les autres résistances du premier circuit.

Cinquième méthode. — Placez les deux rhéomoteurs en série et faites varier la résistance jusqu'à ce que l'aiguille s'arrête sur une division choisie à volonté; placez-les alors à côté l'un de l'autre et augmentez la résistance, en tournant le rhéostat, jusqu'à ce que l'aiguille soit ramenée à son premier point. La résistance d'un seul rhéomoteur égale deux fois la résistance qu'il a fallu ajouter, plus toutes les résistances du premier circuit, excepté celle du rhéomoteur,

$$\frac{2E}{2R+r} = \frac{E}{\frac{R}{2}+r+\lambda},$$

d'où

$$R = r + 2\lambda,$$

R étant la résistance du rhéomoteur, r les autres résistances

du premier circuit, et λ la résistance ajoutée, au moyen du rhéostat, pour rendre la force du courant, dans le second circuit, égale à celle qu'il avait dans le premier.

J'ai trouvé que la résistance d'un des éléments de la batterie, décrite § V, était égale à 2128 fois l'unité choisie pour terme de comparaison.

§ XIII. — La résistance d'un rhéomoteur pris pour terme de comparaison, ayant été soigneusement déterminée par l'un ou l'autre des procédés que je viens de décrire, la résistance de tout autre rhéomoteur possédant la même force électro-motrice peut s'obtenir par une méthode encore plus expéditive. Ayant amené l'aiguille à un point déterminé lorsque le rhéomoteur pris pour terme de comparaison se trouve dans le circuit; si on l'en retire et qu'on le remplace par le rhéomoteur qui doit être mesuré, le nombre des tours du rhéostat qu'il faudra ajouter au circuit ou en retrancher pour ramener la force du courant dans ce second cas à ce qu'elle était dans le premier, étant ajouté à la résistance du rhéomoteur unité ou en étant retranché, donnera celle du rhéomoteur à mesurer. Si R' est plus grand que R, $R' = R + r$; s'il est plus petit, $R' = R - r$. Par ce simple procédé, on pourra aisément comparer les résistances d'éléments voltaïques de différentes formes, grandeurs, etc.

§ XIV. — *Instrument pour mesurer la résistance des liquides.* — Nous ne possédons maintenant aucune mesure exacte des conductibilités des liquides, et l'on n'a même encore dressé aucune table qui les représentât dans l'ordre réel de leurs pouvoirs conducteurs. Dans les expériences faites jusqu'à ce jour, et ayant cet objet en vue, on n'a nullement fait entrer en considération la force électro-motrice contraire qui s'établit généralement toutes les fois que le courant traverse un liquide susceptible d'éprouver une décomposition (§ XI, 4), d'où il suit que les résultats obte-

nus s'écartent grandement de la vérité. Par l'instrument fort simple, représenté *Pl. III, fig.* 4, je me suis trouvé en état de faire disparaître complétement cette source d'erreur et d'obtenir des résultats parfaitement constants. A est un tube de verre d'environ 2 pouces anglais de long, et de $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre intérieur; une portion du tube a été enlevée sur 1 $\frac{1}{4}$ pouce de sa longueur, de manière à laisser un segment de 270 degrés; à l'une des extrémités de cette ouverture, est fixé un bouchon de métal terminé par une plaque de platine, et, à l'autre bout, se trouve un piston mobile terminé aussi par une plaque de platine, et pouvant avancer jusqu'à $\frac{1}{4}$ de pouce de la plaque fixe; l'étendue de sa course est ainsi limitée à 1 pouce, et l'on y adapte un appareil micrométrique afin de mesurer exactement une portion quelconque de cet intervalle. Pour obtenir la mesure de la résistance d'un liquide, je procède de la manière suivante : J'interpose dans le circuit une petite batterie constante, composée d'environ 3 éléments, avec le rhéostat, les bobines de résistance, le galvanomètre, et le tube servant à mesurer, que je viens de décrire. Le bout du piston se trouvant à $\frac{1}{4}$ de pouce de la plaque fixe, je remplis l'espace, entre les deux plaques, du liquide dont je veux mesurer la résistance. J'ajuste ensuite le rhéostat de manière à amener l'aiguille du galvanomètre sur un point déterminé; ayant noté ce point, je recule le piston de manière à ce qu'il laisse libre tout l'espace restant de 1 pouce, et je remplis le vide, ainsi formé, du même liquide; l'aiguille reculera vers zéro. Je diminue alors la résistance du circuit au moyen du rhéostat et des bobines de résistance, jusqu'à ce que l'aiguille s'arrête au point où elle se trouvait lorsqu'il n'y avait d'interposé que $\frac{1}{4}$ de pouce de la colonne liquide. La longueur réduite du fil métallique, ainsi retirée du circuit, sera la mesure de la résistance de 1 pouce du liquide. La force électro-motrice contraire, à laquelle donne naissance la décomposition du liquide, existe dans

le circuit pendant tout le temps de l'expérience, et, par conséquent, n'affecte pas le résultat.

La mesure de la résistance d'un liquide doit être prise aussitôt qu'il est placé dans le circuit, parce que si on laisse le courant agir sur lui pendant un temps quelconque, la nature de la solution change. Dans le cas de l'acide sulfurique, par exemple, la solution est rendue plus forte par la décomposition et la diminution, par conséquent, de l'eau; tandis que dans le cas d'un sel métallique, non-seulement l'eau est décomposée, mais le métal est réduit, et l'acide libre dégagé. Néanmoins, dans les conditions de mes expériences, l'action chimique est si lente, et le temps de l'opération si court, qu'il n'y a lieu à aucun changement sensible de ce genre.

La résistance des liquides à la transmission de l'électricité est, sans aucun doute, une de leurs propriétés physiques les plus importantes. La recherche de toutes les circonstances qui apportent des modifications à cette propriété, surtout si elle est accompagnée de déterminations numériques exactes, devra nécessairement conduire à la découverte de relations importantes, et jusqu'à présent inaperçues. La recherche seule des changements dus aux différents degrés de concentration et de température sera un travail qui exigera une très-grande patience. J'ai constaté, à l'aide du procédé précédent, plusieurs mesures des résistances spécifiques de différents liquides conducteurs; mais comme elles n'ont point été assez nombreuses pour qu'on puisse en tirer aucune conclusion générale, et que je suis en ce moment engagé dans une série plus étendue d'expériences dans lesquelles sera apportée la plus stricte attention à toutes les circonstances influentes connues, j'en remettrai l'exposé à une autre occasion.

Les corps possédant des différences si grandes dans leurs résistances spécifiques, et les moyens de déterminer cette propriété étant si faciles, on ne peut douter que dans la

suite ce procédé ne soit très-généralement employé pour découvrir la pureté des substances et les distinguer les unes des autres.

On peut encore mesurer la résistance d'un liquide conducteur par la méthode suivante : Disposez un circuit dont la force électro-motrice et la résistance soient connues, $\frac{E}{R} = F$; interposez le liquide qui doit être le sujet de l'expérience dans une capsule munie de deux électrodes parallèles de platine; l'expression correspondante à ce circuit sera alors $\frac{E - e}{R + x} = F'$, e étant la force électro-motrice contraire, et x la résistance du liquide qui doit être déterminée. Ayant constaté la valeur de e par le procédé décrit § X, retrancher du circuit, au moyen du rhéostat et des bobines, une résistance suffisante pour ramener de nouveau la force du courant à être égale à F, l'expression deviendra alors $\frac{E - e}{R + x - \lambda} = \frac{E}{R}$, d'où $x = \lambda - \frac{e}{E} R$. Ainsi donc la résistance x du liquide égale la résistance λ retranchée du circuit par le rhéostat, moins la résistance du premier circuit, multipliée par le rapport $\frac{e}{E}$.

§ XV. — Lorsqu'on fait usage d'un galvanomètre pour mesurer la force d'un courant, son fil métallique fait ordinairement partie du circuit; mais il est impossible, de cette manière, d'employer le même galvanomètre pour mesurer la force du courant dans des circuits de différente espèce. Un galvanomètre, avec de nombreuses circonvolutions d'un fil mince, ajoute une résistance très-considérable à un circuit dans lequel la force électro-motrice est considérable, et la résistance faible; tandis que, d'un autre côté, un galvanomètre, avec un fil métallique court et gros, ne donnera guère aucune indication dans un circuit où la résistance est très-grande, quoique la force électro-motrice soit consi-

dérable. En outre, un galvanomètre très-sensible est incapable d'indiquer des forces énergiques.

Mais, par le moyen simple que je vais décrire, on peut faire usage de ce même galvanomètre sensible, pour mesurer des forces d'un degré quelconque d'énergie et dans toute espèce de circuits, sans y introduire aucune résistance incommode.

Si l'on fait passer le courant simultanément par deux routes, dont l'une est le fil même du galvanomètre, et l'autre un autre fil métallique réunissant ses deux extrémités, le courant se partagera dans le rapport inverse des résistances des deux routes qui lui sont offertes. On peut donc réduire, autant qu'on le voudra, l'action sur l'aiguille du galvanomètre en employant différents fils métalliques pour dériver une portion du courant. Si les forces proportionnelles sont connues pour le galvanomètre non accompagné du fil de dérivation, elles demeureront également proportionnelles quelle que soit la résistance du dernier; mais des mesures prises avec le même instrument, en se servant de fils de dérivations différents, ne seront pas comparables, à moins que l'on ne tienne compte du changement advenu dans la résistance du galvanomètre.

Mais on obtiendra des mesures strictement comparables si l'on a la précaution d'ajouter, à la portion principale du circuit, une résistanse qui compense la diminution de résistance occasionnée par l'adjonction du fil de dérivation. Soient g la longueur réduite du fil du galvanomètre, et ng celle du fil de dérivation. La force du courant dans la portion principale du circuit sera, à celle qu'il possède dans le fil du galvanomètre, comme $1 : \frac{n}{n+1}$. La résistance qu'il est nécessaire d'ajouter à la portion principale du circuit pour maintenir le courant dans le même état que lorsqu'on n'ajoute pas de fil de dérivation, est $\frac{g}{n+1}$.

Lorsqu'on se propose de déterminer les mesures de courants énergiques au moyen d'un galvanomètre très-sensible, il suffit d'attacher ses deux extrémités à deux points du fil conducteur (1). La distance entre ces deux points doit rester la même dans toutes les expériences dont on veut comparer les résultats; mais les déviations absolues de l'aiguille seront d'autant plus grandes que ces points seront plus écartés l'un de l'autre. Dans le cas d'un circuit d'une machine électro-magnétique puissante, ou d'un appareil galvanoplastique, la diminution de résistance, occasionnée en mettant en communication le fil du galvanomètre, de la manière que je viens d'indiquer, est si peu de chose, qu'il serait inutile d'en tenir compte, et la compensation dont j'ai parlé plus haut cesse par conséquent d'être nécessaire.

§ XVI. — *Appareil différentiel pour la mesure de la résistance.* — La méthode décrite § IX, de déterminer au moyen du rhéostat la résistance des fils de métal et des autres conducteurs de l'électricité, est inapplicable lorsqu'il s'agit d'observer de petites différences. Si, par exemple, on veut soumettre à l'examen une petite longueur de fil, sa résistance est si faible, comparée aux autres résistances du circuit, y comprise celle de la batterie, que, soit qu'on l'interpose ou non, il est impossible d'apercevoir aucun changement dans la déviation de l'aiguille; et lors même qu'on opérerait sur des longueurs plus considérables de la sub-

---

(1) Le professeur Petrina de Linz a proposé (*Poggendorf's Annalen*, vol. LXII, 1842, n° 9) un moyen semblable de mesurer et comparer des courants électriques d'un degré de force quelconque. Il interpose dans le circuit un canal rempli de mercure, dont la section a 4 lignes carrées, et y plonge à différentes distances l'une de l'autre les extrémités du fil d'un galvanomètre très-sensible. Il montre que si la résistance dans le fil du galvanomètre est très-considérable, et que celle du mercure du canal soit faible en comparaison, la force qui agit sur l'aiguille du galvanomètre sera sensiblement proportionnelle à la distance entre les deux extrémités du fil, et il a fondé sur ce principe une méthode approximative facile de graduer le galvanomètre.

stance conductrice, des fluctuations dans la puissance de la batterie rendent souvent l'observation incertaine.

Le galvanomètre différentiel proposé par M. Becquerel, si cet instrument eût été aussi parfait dans la pratique que dans la théorie, nous eût mis à même de constater de très-faibles différences de résistance avec une grande facilité. Mais il est presque impossible de disposer les deux fils enroulés, de manière à ce que des courants d'égale énergie produisent, en les parcourant, des déviations égales de l'aiguille dans des directions opposées, d'où il suit que le repos de l'aiguille à zéro n'est nullement une indication d'égalité dans les courants. Ce défaut, et quelques autres, ont empêché que le galvanomètre différentiel ne fût adopté.

Cependant tous les avantages qu'on se promettait de cet instrument peuvent être obtenus sans aucun des défauts qui l'accompagnent, au moyen de l'appareil simple que je vais décrire, et qui, de plus, a l'avantge de pouvoir s'adapter sur-le-champ à toute espèce de galvanomètre, au lieu d'exiger, comme dans le premier cas, une construction particulière de cet instrument.

La *fig.* 5 représente une planche sur laquelle sont placés quatre fils de cuivre, Z*b*, Z*a*, C*a*, C*b*, *Pl. III*, dont les extrémités sont fixées à des vis de jonction. Les vis Z, C sont destinées à recévoir des fils métalliques partant des deux pôles d'un rhéomoteur, et celles marquées *a*, *b* à saisir les extrémités du fil d'un galvanomètre. Par cette disposition, de chaque pôle du rhéomoteur partent deux fils qui se rendent, l'un, à une extrémité du fil du galvanomètre, l'autre, à l'autre extrémité, et si les quatre fils sont de longueurs et d'épaisseurs égales, et de la même substance, il s'établit un équilibre parfait; de sorte qu'un rhéomoteur, quelque puissant qu'il soit, ne produit pas la moindre déviation sur l'aiguille du galvanomètre qui demeure stationnaire à zéro. Les circuits Z*ba*CZ et Z*ab*CZ sont, dans ce cas, exactement égaux; mais comme les deux courants tendent à traverser le galva-

nomètre, qui fait partie du circuit, dans des directions opposées, il n'y a aucun effet produit sur l'aiguille. Cependant, en Z*b*CZ et Z*a*CZ se trouvent établis des courants qui suivraient la route qui leur est ainsi tracée si l'on retirait entièrement le galvanomètre. Mais si l'on interpose une résistance dans l'un ou l'autre des quatre fils, l'équilibre du galvanomètre sera troublé; si elle est insérée en Z*b* ou C*a*, le courant Z*ab*CZ sera prépondérant; si on l'insère en Z*a* ou C*b*, le courant Z*ba*CZ se trouvera le plus énergique. Si la résistance interposée dans le fil est infinie, ou, ce qui est la même chose, si ce fil (que nous supposerons être C*b*) est supprimé, l'énergie du courant traversant le galvanomètre sera celle d'un courant partiel Z*ba* traversant l'un des fils de l'appareil du galvanomètre, la route suivie par la portion dérivée du courant étant Z*a*. D'après cette disposition, la force du courant primitif $= \frac{E}{R + 2r + g}$, et celle du courant partiel agissant sur le galvanomètre $= \frac{Er}{R(3r + g) + 2r^2 + rg}$; R étant la résistance du rhéomoteur, r celle de l'un des quatre fils, et g celle du galvanomètre.

L'équilibre ayant été troublé par l'introduction d'une résistance dans l'un des fils, on peut le rétablir en plaçant une résistance égale dans l'un ou l'autre des fils adjacents. Pour que l'on puisse introduire la résistance qu'on se propose de mesurer et celle qui doit en donner la mesure, les fils Z*b* et C*b* sont interrompus, et des vis de jonction, *cd* et *ef*, sont fixées pour recevoir les extrémités des fils. L'équilibre, lorsqu'il est une fois établi, ne saurait être aucunement affecté par des fluctuations dans l'énergie du rhéomoteur.

La *fig.* 6, *Pl. III,* représente un arrangement des fils pour produire le même effet différent et, sous quelques rapports, plus commode; on y a conservé les mêmes lettres de

renvoi, et les observations précédentes s'y appliquent également.

De légères différences dans les longueurs et même dans les tensions des fils suffisent pour troubler l'équilibre; il est donc nécessaire d'avoir un moyen d'ajustement par lequel, lorsque deux fils exactement égaux sont placés en C*a* et Z*a*, l'équilibre puisse être parfaitement établi. Pour remplir ce but, dans l'instrument, *fig.* 6, une pièce de métal *n*, liée à la vis de jonction *b*, est incrustée dans la table, et une autre pièce de métal *m* se meut autour d'un centre fixé sur *n*, tandis que son extrémité libre repose toujours sur le fil. A mesure que la pièce mobile de métal fait un angle de plus en plus grand avec la pièce fixe, la résistance du trajet Z*b* est diminuée; si cependant l'équilibre était troublé par une trop grande résistance dans C*b*, il faudrait placer la pièce mobile de métal du côté opposé de la pièce fixe.

On ne peut assigner des dimensions fixes à ces instruments. Les tablettes de ceux que j'emploie ont 14 pouces anglais de long et 4 de large; le fil est de cuivre et de $\frac{1}{20}$ de pouce de diamètre. Un seul élément voltaïque d'une grande surface produira un effet plus considérable qu'une batterie de petits éléments(1). On peut substituer à l'élément ou à la batterie voltaïque un appareil thermo-électrique ou une machine électro-magnétique, et un voltamètre ou toute autre espèce de rhéomètre peut, dans quelques cas, tenir lieu du galvanomètre. Il est à peine nécessaire de dire que ces instruments ne sont point propres à mesurer les résistances de substances susceptibles d'éprouver des modifications chi-

(1) Lorsqu'on emploie un seul élément de la batterie de Daniell de 6 pouces anglais de haut et de 3 ½ de diamètre, et que l'on interpose dans l'instrument deux fils de cuivre de 2 pieds anglais de long et de $\frac{1}{40}$ de pouce de diamètre, une augmentation de $\frac{1}{10}$ de pouce dans l'un occasionne une déviation de 2 degrés dans l'aiguille du galvanomètre. Cet exemple suffira pour montrer avec quelle exactitude les résistances peuvent être mesurées par cet instrument.



miques sous l'action d'un courant électrique, en raison des forces électro-motrices contraires qui se manifestent dans de telles circonstances.

§ XVII. — Il est peut-être bon de mentionner un autre appareil différentiel que l'on trouvera utile dans quelques circonstances; il est beaucoup plus sensible que les précédents; mais comme l'équilibre indiqué existe, non entre des portions dérivées du même courant, comme dans les instruments que nous venons de décrire, mais entre deux courants engendrés par des rhéomoteurs indépendants, l'état d'équilibre sera troublé à chaque fluctuation ou de la force électro-motrice, ou de la résistance de l'un ou l'autre des rhéomoteurs; il ne peut donc être employé que lorsque ces derniers sont parfaitement constants ou lorsqu'on se propose, non pas de mesurer des résistances, mais d'observer les changements comparatifs éprouvés par deux rhéomoteurs.

La *fig.* 7, *Pl. III*, représente une planche circulaire sur laquelle sont fixées dix vis de jonction; les rhéophores de l'un des rhéomoteurs doivent s'attacher en C_1 et Z_1; ceux de l'autre, en C_2 et Z_2, et les extrémités du galvanomètre doivent être fixées en a et b. Les deux courants C_1abZ_1 et Z_2abC_2 tendent à traverser le fil du galvanomètre dans des directions opposées. Lorsque deux fils métalliques égaux sont interposés entre ef et $e'f'$, si les courants opposés sont égaux, un équilibre parfait s'établit dans le fil du galvanomètre, et l'aiguille reste à zéro. Mais si la force du courant dans l'un ou l'autre des rhéomoteurs varie, ou, si la force des deux rhéomoteurs restant constante, la plus légère différence vient à exister dans la résistance de l'un ou l'autre des fils interposés entre ef et $e'f'$, l'équilibre dans le fil du galvanomètre est troublé et l'aiguille éprouve une déviation.

§ XVIII. — Si nous avions un moyen sûr et commode de déterminer quel degré de l'échelle galvanométrique indiquerait la moitié de l'intensité correspondante à tout autre

degré donné, nos recherches numériques se trouveraient grandement facilitées. Les propriétés des courants dérivés, déduites de la théorie de Ohm et pleinement confirmées par l'expérience, me mettent en état de proposer une méthode simple au moyen de laquelle ce but peut être complétement atteint.

Si un fil de la même longueur du même diamètre et de la même conductibilité que celui du galvanomètre est placé de manière à en dériver une portion du courant, il est évident qu'une moitié de ce même courant traversera le fil du galvanomètre et l'autre moitié se dirigera par le fil de dérivation. Quoique les considérations se trouvent simplifiées en supposant que le fil ainsi ajouté ait exactement les mêmes dimensions et le même pouvoir conducteur que celui du galvanomètre, il est aisé de voir que le même résultat aurait lieu si les deux fils offraient la même résistance, ce qui existe toujours lorsque $s'c'l = scl'$. Si le fil ajouté ne produisait aucune altération dans l'intensité du courant principal, une moitié de l'ancienne force agirait sur l'aiguille du galvanomètre ; mais il n'en est point ainsi ; l'addition de ce fil produit le même effet que si l'on eût doublé la section du fil du galvanomètre, et la résistance totale du circuit se trouve, en conséquence, diminuée. Si la force du courant primitif, lorsqu'il traverse tout entier le fil du galvanomètre, égale $\frac{E}{R+r}$ (r étant la résistance du fil du galvanomètre et R toutes les autres résistances du circuit), $\frac{E}{R+\frac{r}{2}}$ sera la force du courant principal lorsqu'on aura ajouté le fil de dérivation. Si maintenant on ajoute à la portion principale du circuit une résistance $=\frac{r}{2}$, c'est-à-dire un fil dont la résistance soit égale à la moitié de celle du fil du galvano-

mètre, l'intensité sera de nouveau $\frac{E}{R + \frac{r}{2} + \frac{r}{2}}$, et la force agissant sur le galvanomètre exactement moitié de ce qu'elle était auparavant.

On comprendra maintenant aisément la construction et l'usage de l'instrument représenté *fig.* 8, *Pl. III*. A est un morceau de bois carré ayant deux plaques de laiton isolées D, M incrustées sur sa surface, sur lesquelles sont fixées les vis de jonction C, Z et *a*; B est un cercle aussi de bois mobile autour de son centre. Sur ce cercle mobile sont fixés la plaque isolée de laiton F, portant la vis de jonction *b*, et les trois ressorts G, H, I dont les extrémités libres pressent contre la planche A. Un fil métallique enroulé K, dont la résistance, mesurée par le procédé décrit § XVI, est équivalente à celle du fil du galvanomètre, est uni par ses deux extrémités à la plaque de laiton F et au ressort G; et un autre fil enroulé L, dont la résistance est moitié de celle du précédent, est semblablement interposé entre la plaque de laiton et le ressort H. Un fil court met en communication la plaque F et le ressort I. E est un bouton au moyen duquel on communique un mouvement de rotation suivant un arc peu étendu au cercle mobile qui le porte.

Les fils conducteurs partant des pôles d'un rhéomoteur étant saisis par les vis de jonction C, Z et les extrémités des fils du galvanomètre attachées aux vis *a* et *b* dans la position de l'instrument représentée dans la figure; les ressorts G et H pressant respectivement sur les plaques de laiton isolées D et M, la principale portion du courant traverse le fil de résistance enroulé L, et le courant se partage ensuite également entre le fil du galvanomètre et le fil enroulé K. Mais lorsqu'on fait mouvoir le cercle dans la direction de la flèche, les ressorts G, H abandonnent les plaques de laiton et posent sur le bois, tandis que le ressort I est amené

en contact avec la plaque M; les deux fils enroulés cessent de faire partie du circuit et le courant passe en entier à travers le fil du galvanomètre.

Il est à peu près inutile de faire observer que cet instrument ne peut être employé qu'avec le galvanomètre pour lequel les fils enroulés K et L ont été ajustés.

Dans quelques cas, lorsqu'une expérience a été faite avec un courant d'un certain degré d'intensité, il est nécessaire de la répéter avec des courants d'autres degrés de force, dont les rapports au premier courant aient été exactement déterminés. L'instrument que je viens de décrire fournit un moyen facile d'effectuer cette détermination. On peut ainsi constater si la force électro-motrice dans une combinaison particulière quelconque varie ou demeure constante lorsque l'énergie du courant est modifiée.

§ XIX. — *Procédé pour déterminer les degrés de déviation de l'aiguille d'un galvanomètre correspondant aux divers degrés de force, et réciproquement.* — Lorsque la force électro-motrice du circuit reste constante, la force du courant est inversement proportionnelle à la résistance ou longueur réduite du circuit. Si donc on détermine la résistance totale du circuit lorsque l'aiguille est sur 1 degré, et qu'ensuite, au moyen du rhéostat et des bobines de résistance, la résistance soit successivement réduite à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, etc., les forces correspondantes du courant seront 2, 3, 4, 5, etc. Réciproquement, si l'on détermine successivement les longueurs réduites a, b, c, d, etc., qu'il est nécessaire de retrancher du circuit pour faire avancer l'aiguille de chaque degré à celui qui le suit immédiatement, les forces correspondantes à ces degrés successifs seront

$$\frac{1}{R}, \quad \frac{1}{R-a}, \quad \frac{1}{R-(a+b)}, \quad \frac{1}{R-(a+b+c)}, \quad \text{etc.}$$

Par les procédés ci-dessus, les relations entre les degrés de

force et ceux de l'échelle galvanométrique peuvent se déterminer d'une manière beaucoup plus expéditive que par aucune des méthodes ingénieuses de Nobili, Becquerel et Melloni. Si nous considérons les modifications que peuvent apporter dans l'aiguille d'un galvanomètre sensible, surtout si elle est astatique, l'influence de courants énergiques, le voisinage des aimants et, à un degré moindre, les changements de température et les variations dans l'intensité du magnétisme de la terre, nous ne saurions nous dispenser d'apprécier convenablement l'importance de posséder un moyen facile de regraduer l'instrument.

RAPPORT FAIT A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES SUR UN NOUVEL HÉLIOSTAT,

PRÉSENTÉ PAR M. SILBERMANN AINÉ.

(Comm^{res}, MM. BIOT, ARAGO, BABINET, REGNAULT rapporteur.)

On a besoin, dans la plupart des expériences d'optique, d'introduire un rayon solaire par une petite ouverture pratiquée dans le volet d'une chambre noire. Lorsqu'on fait entrer les rayons directs du soleil, on a un faisceau très-incliné, qui rend souvent difficile la disposition des appareils. Ordinairement on reçoit les rayons solaires sur un miroir métallique placé en dehors, et qui les réfléchit dans la chambre suivant une direction horizontale; mais ce rayon réfléchi se déplace continuellement avec le mouvement du soleil, de sorte que l'expérimentateur est obligé de le ramener à chaque instant dans sa direction primitive, en déplaçant le miroir.

Les physiciens ont senti depuis longtemps la nécessité d'avoir un appareil mû par un mouvement d'horlogerie qui maintînt le rayon réfléchi constamment dans la même

direction. Fahrenheit paraît avoir trouvé, le premier, la solution pratique de ce problème. Son héliostat consistait en une horloge disposée de façon à ce que son plan fût parallèle au plan de l'équateur, et que le plan méridien de l'aiguille coïncidât avec le plan méridien du lieu. L'axe de l'horloge faisait mouvoir un miroir, de telle façon que le rayon solaire fût réfléchi constamment suivant l'axe du monde. Ce rayon réfléchi était reçu sur un second miroir fixe que l'on inclinait de manière à réfléchir une seconde fois le rayon suivant la direction voulue. L'héliostat de Fahrenheit avait l'inconvénient d'exiger deux réflexions, qui affaiblissaient considérablement la lumière, et rendaient la régularité de réflexion plus difficile à obtenir.

S'gravesande donna bientôt après une nouvelle construction qui n'employait qu'un seul miroir. Son héliostat fut perfectionné successivement par Charles et par Malus, qui cherchèrent à rendre son établissement plus facile. Cet appareil existe encore dans la plupart des cabinets de physique.

L'héliostat de S'gravesande, même après les perfectionnements de Charles et de Malus, demandait, dans son installation, des tâtonnements assez longs ou quelques calculs à la vérité très-faciles. Notre confrère, M. Gambey, a cherché à les éviter, et il a construit un héliostat qui présente la perfection habituelle des appareils qui sortent des ateliers de cet habile artiste. Dans l'héliostat de M. Gambey, le miroir n'est plus adapté sur un support particulier, comme dans l'héliostat de S'gravesande; toutes les parties de l'appareil sont parfaitement équilibrées autour de l'axe, et se règlent immédiatement au moyen de divisions tracées sur l'instrument.

Le nouvel héliostat que M. Silbermann soumet au jugement de l'Académie présente les avantages de l'héliostat de M. Gambey; mais l'auteur a cherché à simplifier la construction, de manière à en diminuer beaucoup le prix, et

à rendre les réparations de l'instrument beaucoup plus faciles et à la portée du premier horloger venu.

Dans l'héliostat de M. Silbermann (voyez *Pl. III*), il y a, comme dans tous les héliostats, une horloge dont le plan EE′E″ doit être placé parallèlement à l'équateur, de sorte que l'axe PP′ qui porte l'aiguille se trouve dirigé suivant l'axe du monde. A cet effet la boîte de l'horloge est supportée par un axe horizontal AA′ qui tourne dans des coussinets adaptés à deux supports verticaux AS, A′S′. Ces supports sont fixés sur un disque horizontal en cuivre DD′D″, mobile autour d'un axe vertical CG fixé lui-même sur un trépied à vis qui permet de placer le disque dans une position parfaitement horizontale; le disque porte à cet effet un niveau à bulle d'air, et comme le disque est mobile autour de son axe, ce seul niveau suffit pour établir l'horizontalité parfaite.

Le disque ayant été placé dans un plan horizontal, on le fait tourner jusqu'à ce que la ligne qui joint midi et minuit (le cadran est divisé en vingt-quatre heures) se trouve placée dans le plan méridien du lieu; l'axe de suspension AA′ de l'horloge se trouve alors perpendiculaire à ce plan. On fait tourner ensuite le plan du cadran autour de son axe horizontal jusqu'à ce qu'il se trouve parallèle au plan de l'équateur : à cet effet, l'axe de suspension du cadran porte un quart de cercle divisé FF′, et le support vertical correspondant AS un vernier; on fait tourner l'horloge jusqu'à ce que le zéro du vernier corresponde à la division du cercle qui exprime la latitude du lieu (c'est-à-dire 48° 50′ 14″ pour Paris). On arrête le plan de l'horloge dans cette position, en serrant le quart de cercle avec une vis de pression *v* : l'axe de l'horloge se trouve alors dirigé suivant l'axe du monde, et si l'on suppose cet axe prolongé sous forme de style, au-dessus du plan du cadran, on aura un véritable cadran solaire équinoxial, et l'ombre portée du style marquera le temps vrai sur le cadran de l'horloge.

Cela posé, supposons un miroir plan métallique *mn*, disposé de façon à ce que son centre de figure soit traversé par l'axe prolongé de l'horloge, et voyons quelle position et quel mouvement il faudra donner à ce miroir pour qu'il réfléchisse constamment les rayons solaires suivant une direction déterminée. Considérons le rayon incident IO au centre du miroir et le rayon réfléchi OR : ces deux rayons sont renfermés dans un même plan, ainsi qne la normale ON au miroir, et cette normale divise en deux parties égales l'angle IOR formé par les rayons incident et réfléchi. Si l'on prend sur ces deux directions des longueurs égales, et que l'on construise un parallélogramme sur ces deux longueurs, la normale au miroir sera nécessairement la diagonale de ce parallélogramme. Or, des deux côtés qui déterminent ce parallélogramme, l'un est fixe, c'est celui qui est formé par le rayon réfléchi qui doit rester constant; le second côté est mobile, il représente la direction du rayon solaire incident. Il faudra donc que l'horloge fasse mouvoir le miroir de telle façon que le plan passant par la direction constante du rayon réfléchi et par la normale au miroir, passe constamment par le Soleil, et que l'angle formé par la normale avec la direction constante du rayon réfléchi soit toujours égal à l'angle que cette même normale fait avec le rayon solaire incident. Voyons comment M. Silbermann satisfait mécaniquement à ces conditions.

L'axe de l'horloge est formé par une tige en acier qui traverse deux cylindres creux concentriques, ou manchons. Le premier de ces deux cylindres, ou manchon intérieur, est fixé invariablement sur la boîte de l'horloge; il porte le cadran $e e' e''$ divisé en vingt-quatre heures. Le manchon extérieur tourne au contraire librement autour de son axe, mais il peut être fixé sur la boîte de l'horloge au moyen d'une vis de pression *r*. Ce manchon porte à sa partie supérieure une coulisse KK′ dans laquelle glisse un arc de cercle en laiton LL′L″ dont le plan passe constamment par

l'axe PP′ de l'horloge; une vis de pression t permet d'arrêter ce cercle dans une position quelconque de la coulisse. L'extrémité L de cet arc de cercle porte une tubulure normale dans laquelle peut tourner un des deux axes LH qui maintiennent le miroir. Cet axe doit représenter la direction constante du rayon réfléchi. On conçoit que cet axe peut recevoir une direction quelconque, puisque l'on dispose de deux mouvements : le premier, qui est un mouvement de glissement de l'arc dans sa coulisse, permet de diriger le rayon réfléchi suivant une ligne quelconque placée dans le même plan méridien; le second mouvement, qui est un mouvement de rotation autour de l'axe du monde, permet de l'amener dans tous les méridiens. On fixe ensuite la direction du rayon réfléchi au moyen des deux vis de pression r et t.

Voyons maintenant la partie de l'appareil qui représente le rayon incident, c'est-à-dire la ligne qui visera constamment au Soleil. On suppose que le mouvement du Soleil se fait pendant une journée, suivant un cercle parallèle à l'équateur; en d'autres termes, on suppose que le Soleil ne change pas de déclinaison pendant la durée des expériences. Cette hypothèse n'est pas exacte, mais l'erreur qui en résulte est peu considérable pour le temps très-court (quelques heures) pendant lequel on fait fonctionner ordinairement l'héliostat.

L'axe de l'horloge porte à sa partie supérieure une pièce carrée $ii'i''$ qui peut tourner autour de cet axe; cette pièce porte, fixée perpendiculairement sur une de ses surfaces, l'aiguille qui marque les heures sur le cadran $ee'e''$, et sur la face perpendiculaire une coulisse dans laquelle glisse un arc de cercle JJ′J″ divisé, dont le plan passe constamment par l'axe du monde PP′. Nous appellerons ce cercle le *cercle de la déclinaison :* à 90 degrés du zéro de la division se trouve fixé sur ce cercle un anneau J″ dans lequel tourne le second axe J″Q qui devra guider le miroir

et qui devra suivre constamment la direction du rayon incident IO. A cet effet, on fixe le cercle à la déclinaison qui correspond au jour où l'on fait l'expérience (on trouve cette déclinaison, pour tous les jours de l'année, dans la *Connaissance des Temps* ou dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*), et si le cadran est orienté, comme nous l'avons supposé, il est clair qu'il suffira de mettre l'aiguille à l'heure (temps vrai), de fixer le tout avec des vis de pression, pour que l'axe dont il est question vise vers le Soleil et le suive pendant son mouvement.

M. Silbermann a adapté sur le cercle de déclinaison un petit appendice qui permet de vérifier facilement si cette dernière condition est remplie; il a fixé à la seconde extrémité J du cercle de déclinaison un petit plan perpendiculaire au plan du cercle et dirigé suivant le rayon; ce plan est percé d'une petite ouverture : par le centre de cette petite ouverture il mène une parallèle JJ′ à la direction de l'axe qui représente le rayon incident, et au point J′ où cette parallèle coupe de nouveau le cercle de la déclinaison, il élève un petit plan ou *mire*, parallèle au premier, sur lequel il trace deux lignes croisées à angle droit; la ligne qui joint le centre de l'ouverture au point de croisement de la mire est donc parallèle à la direction du rayon incident; par conséquent, si l'appareil est bien orienté, il faudra que les rayons solaires viennent peindre l'image de l'ouverture au centre de la mire.

Cet appendice a une autre utilité, il permet de se passer de la connaissance d'une des trois données : la direction du plan méridien, l'heure vraie, la déclinaison.

Supposons que l'on connaisse la déclinaison et la direction du plan méridien, mais que l'on ne connaisse pas l'heure vraie; il suffira, après avoir orienté le cadran, de régler le cercle de la déclinaison, et l'on fera tourner ensuite le plan de ce cercle autour de l'axe de l'horloge jusqu'à ce que l'image de l'ouverture se projette sur le croisement de

la mire ; l'horloge se trouvera ainsi mise à l'heure *vraie*.

Si, au contraire, on connaît l'heure vraie, mais pas la déclinaison, on mettra l'horloge *orientée* à l'heure et l'on fera glisser le cercle de la déclinaison dans sa coulisse jusqu'à ce que l'image de l'ouverture tombe sur le centre de la mire. M. Silbermann a fait graver sur la seconde face du cercle de déclinaison, en regard des degrés marqués sur la première, les jours de l'année auxquels correspondent ces déclinaisons moyennes, en prenant pour base les déclinaisons de 1842. Cette division peut servir pour régler approximativement l'héliostat sans avoir à recourir aux Tables de l'*Annuaire*.

Enfin, si l'on connaît l'heure vraie et la déclinaison, mais pas le plan méridien, on commencera par mettre l'horloge à l'heure vraie, on fixera le cercle de déclinaison et l'on tournera tout l'appareil autour de la verticale, en faisant tourner le disque horizontal qui supporte la boîte de l'horloge, jusqu'à ce que l'image de l'ouverture vienne se projeter sur le centre de la mire.

Nous venons d'indiquer quelles sont les parties de l'appareil qui représentent constamment la direction du rayon incident et la direction fixe du rayon réfléchi ; voyons maintenant comment on fera mouvoir le miroir de manière à satisfaire à ces conditions. Supposons les directions de ces parties de l'appareil prolongées, elles se couperont en un point *o* qui devra être le centre du miroir et détermineront le plan de réflexion ; il suffira que le miroir se meuve de façon que sa normale reste constamment dans ce plan et divise l'angle des deux rayons en deux parties égales.

Pour satisfaire à cette condition, on a maintenu le miroir entre deux fourchettes à charnière Q*ab*, H*ab*, dont l'axe de rotation commun *ab* passe par le centre O du miroir et se trouve perpendiculaire au plan de réflexion ; de cette manière les côtés de la première fourchette se trouvent parallèles au rayon réfléchi. On a pris sur les branches corres-

pondantes des deux fourchettes, à égale distance de leur point de concours, deux points *c*, *d* dans lesquels on a adapté, à charnières, deux petites tiges égales en longueur *cf*, *df*, de manière à produire un quadrilatère articulé *acfd*. La ligne qui joint le point de concours *f* de ces petites tiges avec le point de concours *a* des branches des deux fourchettes reste nécessairement toujours dans le plan de réflexion, et divise en deux parties égales l'angle des rayons incident et réfléchi; il suffira donc de forcer la normale au miroir à passer constamment par ces deux points de concours. Cette normale est représentée par une queue *af* à rainure, fixée perpendiculairement au miroir dans le point de concours même *a* des branches des fourchettes, et dans cette rainure glisse la goupille qui réunit à articulation les deux tiges *cf*, *df* qui complètent le quadrilatère.

M. Silbermann a disposé son héliostat de façon à isoler le miroir aussi complétement que possible, et par conséquent de manière à permettre de diriger le rayon réfléchi suivant toutes les directions; cela n'était pas toujours possible avec l'héliostat de S'gravesande.

Vos Commissaires ont soumis cet instrument à plusieurs épreuves, et ont reconnu qu'il fonctionnait d'une manière très-satisfaisante et suffisamment précise pour la plupart des expériences d'optique.

Si l'appareil devait être employé pour des expériences exigeant une fixité aussi complète que possible du rayon, on pourrait le perfectionner d'une manière notable, en remplaçant le balancier ordinaire de l'horloge par un balancier compensé. En supposant l'horloge parfaitement réglée dans un appartement, elle cessera de l'être quand l'instrument sera placé au soleil, parce qu'il s'échauffera beaucoup, et l'horloge retardera. On diminuera cet inconvénient en préservant la boîte de l'horloge des rayons directs du soleil au moyen d'une boîte en bois ou en carton.

L'emploi d'un balancier compensé augmenterait sensi-

blement le prix de l'appareil et ne le rendrait toujours pas parfait; car il existe des causes d'irrégularité qui ne peuvent pas être évitées, et qui tiennent au changement de déclinaison du soleil et au déplacement variable des rayons solaires par la réfraction atmosphérique. On parviendrait peut-être, non pas à détruire ces irrégularités, mais à les atténuer beaucoup, en adaptant à l'héliostat muni d'un balancier compensé un moyen de correction qui agirait sur la déclinaison et sur la marche de l'horloge, de manière à rendre les déplacements du rayon plus petits.

En résumé, M. Silbermann a donné une nouvelle construction très-ingénieuse de l'héliostat (*), qui satisfait parfaitement aux usages ordinaires de l'optique, qui est d'une orientation facile, et qui, à cause de son prix peu élevé, pourra entrer facilement dans tous les cabinets de physique.

Vos Commissaires ont l'honneur de vous proposer d'approuver l'héliostat de M. Silbermann, et de remercier l'auteur de la communication qu'il en a faite à l'Académie.

Les conclusions de ce Rapport ont été adoptées.

(*) L'héliostat de M. Silbermann a été exécuté dans les ateliers de M. Soleil.

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE POLARISÉE POUR ÉTUDIER DIVERSES QUESTIONS DE MÉCANIQUE CHIMIQUE;

PAR M. BIOT.

SECTION DEUXIÈME (*).

Sur les rapports qui existent entre les densités des systèmes mixtes et celles des systèmes partiels qui les constituent à température constante. Concordance de ces rapports avec les résultantes d'action exercées par ces divers systèmes sur la lumière polarisée.

38. Quand on suit une voie de recherches aussi nouvelle et aussi mystérieuse que celle qui nous occupe, il faut s'aider de tous les secours qui peuvent y porter quelque lumière. C'est pourquoi je vais fortifier les déductions tirées ci-dessus des caractères optiques, en mentionnant un ordre de faits d'une nature toute différente qui s'y accorde complétement.

Lorsqu'un poids constant P d'une substance active est associé à un poids variable E d'un liquide inactif, sans que ces deux corps se décomposent mutuellement, si la masse E est juste suffisante ou plus que suffisante pour saturer complétement l'affinité de combinaison que P peut exercer sur elle, nous avons établi dans les §§ 14 et 27 que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ doit rester constante dans tous les systèmes mixtes, constitués avec des doses quelconques du liquide E, ainsi en excès. Or, pour de telles circonstances, les groupes chimiques formés par la combinaison de P et de E étant complets, les quantités excédantes de E qu'on y ajoute ne peuvent plus les modifier. Donc les systèmes ainsi saturés

---

(*) Voyez les cahiers de Janvier et de Février.

doivent se mêler avec les portions ultérieures de E, sans contraction ni dilatation de volume, ce que l'on peut constater par la comparaison de leurs densités successives, observées à une même température. En effet, on va voir que ce résultat se vérifie très-exactement, dans tous les cas où la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ est constante.

D'une autre part, si la masse inactive E est insuffisante pour saturer P, nous avons établi dans ce même § 27 que la fonction $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ doit être *généralement* variable, à cause de la diversité des groupes chimiques qui se forment dans le système mixte selon les diverses doses de E, puisqu'elle ne pourrait rester constante, dans de telles circonstances, que par des exceptions tout à fait spéciales. Donc aussi, alors, les divers systèmes mixtes que l'on peut former avec P par des additions de E successives, doivent *généralement* s'opérer avec contraction ou expansion de volume; et c'est en effet ce qui a lieu dans le très-grand nombre des cas pareils. Toutefois cette correspondance de variations ne peut pas être supposée absolue; car l'expérience montre que des combinaisons très-énergiques peuvent s'opérer, même entre des substances gazeuses, sans contraction ni expansion de volume. Or, en effet, on va voir que cette dernière condition se trouve occasionnellement coexister avec des variations, non-seulement dans les valeurs, mais dans le signe de la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, ce qui atteste indubitablement la formation successive de groupes chimiques d'une nature très-différente.

39. Pour effectuer les épreuves ici indiquées, il faut composer une formule qui exprime la densité d'un système liquide formé par la mixtion, en doses quelconques, de deux autres systèmes, lesquels sont supposés se pénétrer sans contraction ni dilatation. Soient donc

δ_1, δ_2, les densités propres des deux liquides,
V_1, V_2, les volumes mélangés de chacun d'eux,
P_1, P_2, les poids respectifs de ces volumes;

enfin

δ, V, P, la densité, le volume et le poids du liquide résultant.

La condition du mélange proposé sera :

$$V = V_1 + V_2.$$

Or, la conservation intégrale des poids composants, jointe à la définition physique des densités, donne

$$P = P_1 + P_2, \quad P = V\delta, \quad P_1 = V_1\delta_1, \quad P_2 = V_2\delta_2;$$

prenant les expressions des volumes V, V_1, V_2, dans les trois dernières équations, et les substituant dans la relation à laquelle ils sont assujettis, il en résulte évidemment

$$(1) \qquad \frac{1}{\delta} = \frac{1}{\delta_1}\cdot\frac{P_1}{(P_1 + P_2)} + \frac{1}{\delta_2}\cdot\frac{P_2}{(P_1 + P_2)};$$

le second membre est entièrement composé de quantités observables. Sa valeur numérique calculée donnera donc $\frac{1}{\delta}$, et par suite δ; c'est-à-dire la densité résultante, dans l'hypothèse considérée.

Les coefficients de $\frac{1}{\delta_1}$ et de $\frac{1}{\delta_2}$ expriment respectivement les proportions pondérales des deux liquides contenues dans chaque unité de poids du système mixte. Comme l'intervention de ceux-ci est le plus habituellement indiquée sous cette forme dans les tableaux d'expériences dont je ferai usage, je les introduirai explicitement, en faisant par abréviation :

$$\varepsilon_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$$

d'où résultera

$$(2) \qquad \frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon_1}{\delta_1} + \frac{\varepsilon_2}{\delta_2},$$

à quoi on devra joindre

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1.$$

Si l'un des liquides, par exemple celui auquel l'indice 2 s'applique, est de l'eau distillée, on fera $\delta_2 = 1$; ce qui suppose que la densité primitive δ_1 et la densité résultante δ sont prises, comparativement avec l'eau, à une température commune où le mélange formé est devenu stable. Cette communauté de température doit être supposée aussi avoir lieu, dans le cas général, pour toutes les opérations par lesquelles on évalue les trois densités δ_1, δ_2, δ, dont l'équation (1) exprime les relations mutuelles, soit qu'on les mesure comparativement à l'eau distillée, ou à tout autre liquide pris comme type. L'identité de température ainsi établie permet d'appliquer la formule à chaque cas donné, et d'en comparer le résultat à l'expérience sans la connaissance des dilatations.

40. L'expression de δ pourrait même s'appliquer au cas où l'élément P_1 du mélange serait un corps solide, pourvu que l'on connût la densité δ_1 qu'on doit attribuer à ce corps, lorsqu'il est dans l'état de désagrégation qui précède immédiatement son retour à l'état de solidité; soit que, dans ce dernier état, il contînt ou ne contînt pas d'eau de cristallisation qui se solidifierait en même temps. Par réciproque, si cette valeur de δ_1 n'était pas connue, on pourrait la conclure de l'équation même, d'après chaque solution où l'on aurait directement observé ε_1, δ_2 et la densité résultante δ; et l'on devrait trouver ainsi δ_1 constant, quel que fût le dosage de la solution d'où on l'aurait conclue, pourvu qu'elle eût toujours été faite à une même température, et qu'elle se fût opérée sans contraction ni dilatation, comme la formule le suppose. Je rapporterai plus loin des épreuves de ce genre.

41. J'appliquerai d'abord la formule (1) aux solutions aqueuses de sucre de canne que j'ai mentionnées à la fin du § 34, et dont les dosages sont consignés dans le tome XIII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, page 119. Puis-

qu'elles ont donné, pour la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, des valeurs presque constantes, mais pourtant quelque peu croissantes avec la proportion d'eau, nous devons nous attendre que leurs densités ne suivront pas tout à fait les relations propres à de simples mélanges, mais qu'elles s'en écarteront très-peu. A ces trois solutions j'en ai annexé une quatrième, dont le dosage est rapporté dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 625. J'y ai joint l'indication des températures auxquelles les densités ont été mesurées, et que j'ai trouvé marquées dans mes registres d'observations. Quoique ces anciennes expériences aient été faites avec les seuls soins habituels de précision que l'on doit toujours leur donner, et non pas avec les derniers raffinements de rigueur qu'on pourrait y apporter pour le but spécial que nous nous proposons ici, je les considère comme préférables parce qu'elles n'ont pas été faites en vue de ce but. J'en rapporterai ensuite de plus récentes auxquelles aucun soin de détail n'a manqué.

Toutes les solutions saccharines que nous voulons comparer, pouvant se dériver les unes des autres par des additions successives d'eau distillée, il faut faire $\delta_2 = 1$ dans l'équation (2) ; et elle devient alors

$$(2) \qquad \frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon_1}{\delta_1} + (1 - \varepsilon_1);$$

ici δ est la densité du système mixte, dans lequel la solution primitive dont la densité est δ_1 entre pour la proportion pondérale ε_1, le reste étant de l'eau ajoutée ou soustraite. Le plus souvent cette proportion ε_1 n'est pas donnée, et l'on connaît seulement la proportion analogue de sucre solide qui entre dans les solutions que l'on compare. Pour plier la formule à ces circonstances, sans nouveau calcul, considérons δ_1 comme représentant la densité du sucre désagrégé, que l'on suppose simplement mêlé à l'eau dans chaque

solution. Si δ_1 était connu, δ exprimerait immédiatement la densité absolue que cette solution devrait avoir pour la proportion pondérale ε_1. Désignant donc, par un, ou deux accents, les éléments divers de deux solutions faites à une même température, mais différentes en densités comme en dosage, on aurait les équations suivantes où δ_1 est commun :

$$(2)\qquad \frac{1}{\delta'} = \frac{\varepsilon'_1}{\delta_1} + (1 - \varepsilon'_1)\,;$$

$$\frac{1}{\delta''} = \frac{\varepsilon''_1}{\delta_1} + (1 - \varepsilon''_1)\,;$$

alors en éliminant δ_1 entre elles, il reste

$$(3)\qquad \frac{\varepsilon'_1}{\delta''} = \frac{\varepsilon''_1}{\delta'} + \varepsilon'_1 - \varepsilon''_1.$$

Au moyen de cette relation la densité δ'' se conclura de δ', d'après les proportions pondérales ε'_1, ε''_1 de sucre solide qui entrent dans les deux solutions comparées, du moins en admettant, comme nous le faisons, qu'elles s'opèrent par simple mélange et à une température commune, ces deux conditions étant nécessaires pour la constance de δ_1. Par réciprocité, dans cette même hypothèse, la valeur de δ_1 se conclura directement, par les équations (2), de chaque solution dosée et observée; et cette valeur devra se trouver constante de quelque solution qu'on la déduise, si elles s'associent entre elles par simple mélange.

Le tableau suivant présente l'application de ces formules aux quatre solutions de sucre de canne que j'ai mentionnées plus haut. Dans le calcul des densités successives j'ai fait dériver les trois dernières solutions de la première, où la proportion pondérale de sucre solide était la plus considérable. Enfin, j'ai inséré dans la dernière colonne la valeur de la densité δ_1 du sucre solide désagrégé, qui se conclurait

de chaque solution d'après sa densité observée et son dosage, dans l'hypothèse d'un simple mélange par dissémination.

Désignation des solutions considérées.	Proportion pondérale de sucre solide contenue dans l'unité de poids de la solution. ε	Température centésimale à laquelle la densité a été observée.	Densité observée, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Densité dérivée de la première solution par la formule (3) dans l'hypothèse d'un simple mélange.	Excès de la densité observée sur la densité calculée.	Densité du sucre désagrégé déduite hypothétiquement de la formule (2) pour chaque solution. δ_1
Mém., tome XIII, page 118......	0,65064	+ 23°75	1,31141			1,57472
	0,50055		1,23109	1,22352	+ 0,00757	1,6003
	0,24999		1,10525	1,10056	+ 0,00469	1,61618
Comptes rendus, t. XV, p. 625..	0,571481	+ 18,00	1,26933	1,26353	+ 0,00580	1,59052

Les nombres contenus dans l'avant-dernière colonne montrent que la densité observée a toujours été un peu plus forte que la densité déduite, comme s'il s'était opéré une faible contraction quand on a ajouté de l'eau à la solution plus chargée de sucre. Les petites inégalités des nombres contenus dans la dernière colonne décèlent le même effet, en le reproduisant sous une autre forme. Ces légères variations des densités s'accordent donc avec celles de la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, non-seulement dans leur existence, mais même dans le sens où elles s'opèrent.

42. J'ai répété les mêmes épreuves, avec un sirop de sucre de canne que j'ai successivement étendu d'eau suivant des proportions pondérales exactement connues. Alors la densité δ de chaque système mixte, calculée dans l'hypothèse d'un simple mélange, se déduit immédiatement de l'équation (2), § 39, en y faisant $\delta_2 = 1$, et désignant par

δ_1 la densité du sirop primitif observée sans addition d'eau. Cette formule, ainsi spécialisée, donne donc

$$(2) \qquad \delta = \frac{\delta_1}{\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1)\delta_1}.$$

Le tableau suivant présente les valeurs des densités δ ainsi calculées, et comparées aux observations dans les expériences successives. Toutes les densités ont été observées à une même température, 13° cent.

Proportion pondérale du sirop primitif contenu dans la solution. ε	Température centésimale à laquelle toutes les densités ont été observées.	Densités observées, celle de l'eau distillée étant 1. δ	Densités conclues de celle du sirop primitif, dans l'hypothèse d'un simple mélange, par la formule (2).	Excès de la densité observée sur la densité calculée.
1,00000	+ 13°	1,309733		
0,829083	+ 13	1,24649	1,24377	+ 0,00272
0,640603	+ 13	1,18235	1,17854	+ 0,00381
0,517879	+ 13	1,14331	1,13956	+ 0,00375

On voit, par les nombres contenus dans la dernière colonne, que le système mixte a toujours éprouvé une faible contraction, laquelle a d'abord été en croissant avec la proportion d'eau ajoutée, après quoi elle est devenue sensiblement constante. Car la diminution opérée sur le dernier chiffre décimal, dans la solution la plus chargée d'eau, en supposant qu'on en pût répondre, est un résultat lié à cette constance même. En effet, l'excès de la densité observée, sur la densité calculée, doit toujours finir par devenir nul lorsque la quantité d'eau ajoutée devient infinie comparativement à celle du sirop primitif à laquelle on la mêle ; et c'est ce que montre la formule, puisque ε_1 étant nul alors elle donne $\delta = 1$.

43. Pour compléter ces expériences, j'ai déterminé ex-

périmentalement la densité du sucre de canne cristallisé, afin de la comparer aux densités de ce même sucre désagrégé; exprimées par la dernière colonne du premier tableau dans l'hypothèse d'un simple mélange, laquelle, d'après son sens constant d'erreur, doit donner cette densité plutôt trop forte que trop faible. A cet effet, ayant choisi un certain échantillon d'essence de térébenthine, que je voulais employer comme intermédiaire, j'y ai d'abord introduit quelques fragments excessivement petits de sucre candi, dont j'avais bien remarqué les configurations; et j'ai constaté, qu'après être restés pendant plusieurs jours dans ce liquide, ils n'y éprouvaient aucune altération appréciable, même dans leurs parties anguleuses. Cela reconnu, j'ai rempli en partie avec des petits cristaux isolés, de ce même sucre, un flacon à densités dont j'avais préalablement déterminé le poids propre, ainsi que le poids du volume d'eau qui le remplissait à la température de 12° centésimaux à laquelle j'opérais: j'ai pris le poids de cette masse de cristaux, puis j'ai achevé de remplir le flacon avec l'essence, en m'assurant bien qu'il ne restait aucune trace d'air dans leurs interstices, et j'ai déterminé le poids total. Alors j'ai vidé le flacon et je l'ai lavé à plusieurs reprises avec l'essence pour en chasser toutes les parcelles de sucre; après quoi je l'ai rempli complétement de ce même liquide dont j'ai mesuré le poids. Celui-ci, comparé au poids du même volume d'eau, m'a donné la densité de l'essence 0,87908; et les opérations précédentes m'ont fait connaître la densité du sucre solide relativement à elle, qui s'est trouvé être 1,807937. Le produit de ces deux nombres donne donc la densité de ce sucre candi comparativement à l'eau distillée, laquelle est ainsi égale à 1,58933. Cette valeur diffère très-peu de celles de δ_1 rapportées dans la dernière colonne de notre premier tableau, comme étant conclues des quatre solutions aqueuses que nous y avons considérées. On voit donc par là que le sucre de canne candi, sur le point de séparer de l'eau pour

se solidifier avec la portion de ce liquide qu'il entraîne dans sa cristallisation, forme un système très-peu différent pour la densité de ce qu'il devient à l'état complétement solide. Toutefois la comparaison de cette dernière densité avec la valeur de δ_1 conclue par le calcul, n'est ici admissible qu'en négligeant les faibles inégalités par lesquelles les solutions aqueuses de sucre candi s'écartent de la loi de simple mélange; comme aussi en faisant abstraction de la différence qui a existé entre les températures de ces solutions, et celle à laquelle on a déterminé expérimentalement la densité du sucre à l'état de cristal.

44. J'ai rapporté dans mes Mémoires plusieurs expériences sur des systèmes mixtes dont les proportions ont été déterminées par des volumes, et qui m'ont paru se former de même sans contraction ni dilatation apparente. Ils étaient d'une telle nature, que les liquides qui les composaient pouvaient être supposés ne pas contracter d'union chimique les uns avec les autres, du moins dans les notions habituelles. C'étaient par exemple des huiles essentielles de diverses sortes mêlées ensemble, ou avec des huiles grasses rendues incolores par une longue exposition à la lumière. La constance de la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ a toujours accompagné cet état présumé de simple mixtion. Je regrette toutefois de n'avoir pas alors vérifié cette présomption par l'observation immédiate des densités. Mais heureusement je puis tirer de mes observations déjà publiées un exemple bien plus décisif que ceux-là n'auraient pu l'être.

On verra tout à l'heure que les solutions de l'acide tartrique dans l'eau s'écartent constamment, et à toutes doses, de la loi d'un simple mélange. Ayant formé une telle solution, en proportions pondérales exactement déterminées, j'y introduisis une certaine quantité d'un acide sulfurique aqueux, dont je connaissais le dosage, et j'observai le pou-

voir rotatoire du système mixte qui en résultait. Alors je calculai les proportions totales d'eau et d'acide sulfurique anhydre qui s'y trouvaient en présence; puis je formai un autre système de ces deux corps seuls, où ils étaient associés dans la même proportion, et je m'en servis pour étendre progressivement le premier système mixte, par des doses dont je déterminai le poids. Or, soit par une conséquence spéciale des relations ainsi établies entre les trois éléments de ces systèmes, soit par une propriété plus générale résultante de la constance du rapport qui s'y trouvait maintenu entre l'acide sulfurique et l'eau, la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ présenta dans tous la même valeur, à de très-petites fractions près, dont je n'oserais répondre. Et, ce que je ne remarquai point alors, les densités des systèmes successifs dérivèrent aussi les unes des autres, conformément à la loi de simple mélange, ainsi que je vais le prouver.

Ceci est une application de l'équation (2) du § 39, prise sous sa forme la plus générale. Si l'on nomme δ_1 la densité du système tartro-sulfurique primitif, ε_1 sa proportion pondérale dans chacun des systèmes qu'on en déduit, et δ_2 la densité du système constant σ, composé d'acide sulfurique anhydre et d'eau, par l'addition duquel on opère les dilutions progressives, la densité δ de chaque système mixte ainsi formé sera, dans l'hypothèse d'un simple mélange, déterminée par la formule suivante,

$$(2) \qquad \frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon_1}{\delta_1} + \frac{(1-\varepsilon_1)}{\delta_2}.$$

N'ayant pas eu alors en vue cette application, je ne songeai pas à mesurer la densité δ_2 du système σ; mais on peut la conclure de son dosage dont j'ai rapporté les proportions dans mon Mémoire (*Académie des Sciences*, tome XVI, page 287), en lui appliquant les Tables de densités consignées dans le *Traité de Chimie* de M. Berzelius, dont j'ai

eu l'occasion de constater l'exactitude pour des mélanges d'eau et d'acide sulfurique peu éloignés de celui-là pour les proportions. Je trouve ainsi

$$\delta_2 = 1,2015,$$

résultat que chacun peut vérifier.

Maintenant, d'après les doses progressivement ajoutées du mélange σ, que j'ai consignées à l'endroit cité de mon Mémoire, j'ai calculé les valeurs successives de ε_1 pour les divers systèmes formés; et en y joignant la densité observée δ_1 du système primitif, j'ai déterminé par l'équation (2) la densité résultante δ que j'ai comparée aux densités réellement mesurées. Les éléments de ces comparaisons se voient dans le tableau suivant, construit sur le modèle de ceux que j'ai déjà rapportés.

Désignation du système observé.	Proportion pondérale du système primitif ε. ε_1	Température centésimale à laquelle la densité δ a été observée.	Densité observée, celle de l'eau distillée étant 1.	Densité calculée par la formule (2), dans l'hypothèse d'un simple mélange. δ	Excès de la densité observée sur la densité calculée.
Système tartro-sulfurique primitif Σ_1..	1,000000	13°5	1,25895		
Système Σ_2 déduit de Σ_1 par addit. de σ.	0,802047	13,0	1,24843	1,24715	+ 0,00128
Système Σ_3 déduit de Σ_2 par addit. de σ.	0,608232	13,0	1,23703	1,23580	+ 0,00123

Les différences exprimées dans la dernière colonne du tableau sont si faibles, que l'on ne saurait en répondre dans des expériences qui n'avaient pas été faites en vue d'une semblable application; et l'on devra sans doute les considérer comme négligeables, surtout en se rappelant que la valeur de δ_2, qui est un élément du cal-

cul, a été conclue de Tables qui n'étaient pas peut-être exactement établies pour la même température. Ainsi, dans cet état si délicat d'équilibre, où la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ s'est montrée sensiblement constante, les groupes chimiques formés dans le premier système Σ_1 se sont répandus dans les deux autres par simple dilution, sans qu'il se soit exercé aucune réaction entre eux et les quantités ultérieurement ajoutées du mélange σ.

45. Mais je joins ici tout de suite les preuves de fait, qui montrent que la réciproque de cette proposition n'a pas lieu, comme je l'ai plus haut annoncé ; c'est-à-dire qu'ici, comme dans beaucoup d'autres cas de combinaisons, les groupes chimiques peuvent éprouver des modifications très-profondes, qui font varier la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$ non-seulement dans ses valeurs absolues, mais dans son signe, sans qu'il s'opère de contraction ni de dilatation appréciable entre les systèmes liquides dont le mélange détermine de si grandes réactions.

Cela se voit par les nombres consignés à la page 379 du Mémoire cité, dans le tableau mentionné sous le n° 13 (*). Ils sont relatifs à une certaine combinaison d'acide tartrique d'alumine et d'eau, qui, par de simples additions de ce liquide, a passé progressivement de la rotation vers la gauche

(*) Je profite de l'occasion qui m'est ici offerte pour rectifier une faute typographique qui se trouve à la 9ᵉ colonne du tableau cité. Elle est intitulée pouvoir rotatoire *spécifique* actuel du liquide pour 100^{mm}, et l'on a ajouté comme indice de ce pouvoir $\frac{\alpha}{l\delta}$: mais c'est $\frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$ qu'il fallait écrire; car les nombres que la colonne renferme sont calculés d'après cette expression. Il faut ajouter en outre qu'ils s'appliquent à des observations faites à l'œil nu, sans l'intermédiaire du verre rouge. Le dernier nombre — 18,992 est le seul qui corresponde à la quantité $\frac{\alpha}{l\delta}$; et l'on a été en effet obligé de le calculer ainsi, parce que le liquide observé étant le produit d'une concentration de tous les résidus des précédents réunis, on ne connaissait pas son dosage.

à la rotation vers la droite, avec une énergie progressivement croissante, puis a repris son pouvoir vers la gauche par la soustraction de l'eau. Or, dans tous ces changements si considérables de constitution chimique, le système primitif s'est associé à l'eau comme dans le cas d'un simple mélange, sans contraction ni dilatation appréciables.

Ceci est encore une application de l'équation (2), § 39, dans laquelle il faut faire $\delta_2 = 1$ puisque le liquide inactif progressivement ajouté est de l'eau distillée pure. Ainsi, en nommant ε_1 la proportion pondérale du système primitif qui entre, avec la densité δ_1, dans chacun de ceux qu'on en déduit, la densité résultante δ calculée par la supposition d'un simple mélange sera, comme dans le § 42,

$$(2) \qquad \delta = \frac{\delta_1}{\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1)\delta_1};$$

la valeur de δ_1 est rapportée dans le tableau cité, et l'on y a aussi mentionné celle de ε_1 pour chacun des systèmes successifs. On a donc tous les éléments nécessaires pour calculer les densités résultantes δ que je compare à celles qui ont été effectivement observées. Tel est l'objet du tableau suivant :

Désignation du système observé.	Proportion pondérale au système primitif A. ε_1	Température centésimale à laquelle la densité a été observée.	Densité observée, celle de l'eau distillée étant 1.	Densité calculée par la formule (2), dans l'hypothèse d'un simple mélange. ε_1	Excès de la densité observée sur la densité calculée.	Sens de la déviation imprimée à la lumière polarisée.
Système tartro-aluminique primitif A..	1,00000	+ 14°	1,14771			↖ tr. notab.
B déduit de A par addition d'eau......	0,50261	+ 14	1,06990	1,06916	+0,00074	↗ faible.
C déduit de B par addition d'eau......	0,25195	+ 15	1,03467	1,03351	+0,00116	↗ croissante.
D déduit de C par addition d'eau ...	0,13064	+ 13	1,01803	1,01710	+0,00093	↗ croissante

Nota. On n'a pas compris dans ces comparaisons le système E mentionné au tableau imprimé, et dont la dilution était encore plus grande, parce qu'on avait accidentellement omis d'observer sa densité. Mais comme elle devait différer très-peu de l'unité, on s'était contenté de la conclure de D par l'hypothèse d'un simple mélange. Les températures des pesées rapportées dans la troisième colonne sont telles que je les ai retrouvées dans mes registres d'observations.

Ici les différences entre les densités observées et les densités déduites de l'hypothèse d'un simple mélange sont trop petites pour que je puisse en répondre; et il faut en conclure que, dans les limites de précision que comportaient mes procédés de pesées spécifiques, ces systèmes qui éprouvaient des changements moléculaires si considérables que le sens de leur rotation s'est interverti et s'est toujours accru spécifiquement, ont cependant dérivé les uns des autres par addition d'eau, avec des changements de volumes nuls ou excessivement faibles.

46. Je viens maintenant aux solutions aqueuses d'acide tartrique. Pour celles-là, si l'on compare entre elles leurs densités à des dosages divers, et à une même température, on trouve qu'elles sont liées entre elles par une loi hyperbolique, dont

la précision est telle qu'on peut la substituer aux dosages par les poids sans qu'il en résulte d'erreurs dont on puisse répondre par les procédés habituels de l'observation des densités. J'ai établi ce fait dans un Mémoire inséré parmi ceux de l'Institut, tome XV, pages 124 et suivantes. Depuis que je l'ai connu, j'en ai fait des applications multipliées qui en ont toutes confirmé la vérité. Je l'admettrai donc dans ce qui va suivre. Voici l'énoncé que j'en donnai alors. Soient y la proportion pondérale d'acide, dans l'unité de poids, exprimée en centièmes; x l'excès de la densité résultante, sur l'unité, exprimé en millièmes, cette densité étant prise comparativement à celle de l'eau distillée à une même température. La relation de x à y est

$$x = \frac{ay}{y - b};$$

a et b sont deux constantes qui, à la température centésimale de 6°,8, ont les valeurs numériques suivantes:

$$a = -1380{,}875, \qquad b = +302{,}7003;$$

ces valeurs croissent toutes deux, en conservant leur signe propre, à mesure que la température s'élève.

Pour ramener cet énoncé aux notations que nous avons adoptées dans le cours du présent Mémoire, soient δ la densité absolue du système, celle de l'eau étant 1, et ε la proportion pondérale d'acide existante dans chaque unité de poids de la solution. D'après les définitions que je viens de donner de x et de y, on aura évidemment

$$x = 1000(\delta - 1), \qquad y = 100\varepsilon;$$

introduisant donc ces expressions au lieu de x et y dans la relation algébrique précédente, on en tirera

$$\delta = 1 + \frac{\frac{1}{10}a\varepsilon}{100\varepsilon - b}.$$

Ainsi en faisant, par abréviation,

$$a' = \frac{1}{10} a = -138{,}0875, \qquad b = +302{,}7003,$$

on aura, à la température de 6°,8 que je prendrai pour exemple,

$$\delta = 1 + \frac{a' \varepsilon}{100 \varepsilon - b};$$

puisque cette loi se soutient sans discontinuité dans tous les dosages où les solutions peuvent être observées à l'état liquide, on peut idéalement l'étendre jusqu'au cas où la proportion d'eau serait nulle; ce qui supposerait $\varepsilon = 1$. Alors la densité résultante que je nommerai δ_1 serait celle de l'acide seul non cristallisé, à l'état de désagrégation moléculaire. On aura ainsi

$$\delta_1 = 1 + \frac{a'}{100 - b}.$$

En donnant aux constantes a' et b leurs valeurs numériques propres à la température de 6°,8, j'ai trouvé dans le Mémoire cité que la densité δ_1, ainsi calculée pour l'état de désagrégation, est inférieure à celle de l'acide cristallisé solide, seulement dans le rapport de 57 à 59.

Quelle qu'elle soit, puisqu'elle est un des termes de la loi hyperbolique, on peut la prendre numériquement comme point de départ et en dériver toutes les autres densités d'après les valeurs de ε qui y correspondent. A cet effet, je prends l'expression de la constante a' en fonction de δ_1 par la relation précédente, et je la substitue dans l'expression générale de la densité δ que je désignerai désormais par δ_h pour rappeler qu'elle est calculée dans la loi hyperbolique. Je trouve ainsi :

$$(a) \qquad \delta_h = \delta_1 + \frac{b(1-\varepsilon)(\delta_1 - 1)}{100\varepsilon - b}.$$

Maintenant je prends l'expression de la densité δ en la déduisant de δ_1 par la loi des simples mélanges, et je la repré-

sente par δ_m pour la distinguer de la précédente. L'équation (2) du § 39 étant appliquée à ce cas, avec $\delta_2 = 1$ donne, comme nous l'avons déjà vu § 42,

$$\delta_m = \frac{\delta_1}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1};$$

de là on tire aisément

$$(b) \qquad \delta_m = \delta_1 - \frac{(1 - \varepsilon)\delta_1(\delta_1 - 1)}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1}.$$

En retranchant cette expression de celle de δ_h, il en résulte

$$\delta_h - \delta_m = (1 - \varepsilon)(\delta_1 - 1)\left\{\frac{b}{100\varepsilon - b} + \frac{\delta_1}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1}\right\},$$

et en réduisant à un même dénominateur le facteur compris entre les parenthèses,

$$\delta_h - \delta_m = \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon(\delta_1 - 1)\,[b + (100 - b)\delta_1]}{(100\varepsilon - b)[\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1]};$$

or, l'équation qui détermine δ_1 donne

$$(100 - b)\delta_1 = 100 - b + a',$$

d'où

$$b + (100 - b)\delta_1 = 100 + a';$$

conséquemment

$$(c) \qquad \delta_h - \delta_m = \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon(\delta_1 - 1)[100 + a']}{(100\varepsilon - b)[\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1]}.$$

Par la nature du problème physique, la proportion pondérale d'acide ε est toujours une fraction moindre que l'unité, ce qui rend le produit $(1 - \varepsilon)\varepsilon$ positif: $\delta_1 - 1$ est aussi positif puisque la densité de l'acide désagrégé surpasse celle de l'eau. Le rapport

$$\frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon(\delta_1 - 1)}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)\delta_1}$$

est donc essentiellement positif par ces conditions. Or, à la

température de 6°,8, que nous considérons, les valeurs de a' et de b sont telles, qu'on a

$$100 + a' = -38,0875, \quad 100\varepsilon - b = -302,703 + 100\varepsilon.$$

Ces deux facteurs sont donc négatifs tous deux, et ils restent tels à toutes les températures observables, ce qui rend leur rapport également positif. D'après cela, dans toutes les circonstances que l'expérience peut présenter, la différence $\delta_h - \delta_m$ est toujours positive; c'est-à-dire que, généralement, la densité réelle δ_h, observée, ou calculée par la loi hyperbolique, surpasse la densité δ_m calculée hypothétiquement par la loi de simple mélange. Ces densités ne deviennent occasionnellement égales que pour les deux cas extrêmes dans lesquels on supposerait $\varepsilon = 1$ ou $\varepsilon = 0$, ce qui était d'une nécessité évidente. En effet, lorsque $\varepsilon = 1$, le système est entièrement formé d'acide désagrégé dont la densité est δ_1, circonstance que nous avons assignée pour point de départ commun aux expressions générales de δ_h et de δ_m. L'autre cas, où l'on ferait $\varepsilon = 0$, supposerait que la solution considérée ne contient pas d'acide, ou n'en contient qu'une quantité infiniment petite comparativement à la quantité d'eau distillée qu'on y associe. Alors δ_h et δ_m doivent se retrouver encore égales entre elles, comme devenant l'une et l'autre égales à l'unité; et c'est aussi à cette valeur commune que leurs expressions individuelles se réduisent, comme on peut aisément le vérifier.

47. Entre ces deux extrêmes, la différence $\delta_h - \delta_m$ atteint un maximum de valeur qui correspond à celui du facteur variable

$$\frac{(1-\varepsilon)\,\varepsilon}{(100\varepsilon - b)\,[\varepsilon + (1-\varepsilon)\,\delta_1]};$$

pour en déterminer simplement les conditions, je remplace ε par une nouvelle variable n, telle qu'on ait

$$(1-\varepsilon) = n\varepsilon,$$

conséquemment

$$\varepsilon = \frac{1}{n+1};$$

n représente évidemment le multiple d'eau qui est associé à l'acide. Ainsi sa valeur doit toujours être positive comme celles de $1 - \varepsilon$ et de ε. Éliminant donc cette dernière par son expression en n, la fonction considérée devient

$$\frac{n}{[100 - b(n+1)]\ [1 + n\delta_1]}.$$

ou, en développant le dénominateur,

$$\frac{n}{100 - b + [(100 - b)\delta_1 - b]n - b\,\delta_1\,n^2}.$$

En la traitant sous cette forme, par la différentiation relative à n, on trouve pour condition de son maximum

$$0 = 100 - b + b\delta_1 n^2,$$

d'où

$$n = +\sqrt{\frac{b - 100}{b\delta_1}};$$

et comme, par la relation hyperbolique, on a

$$\delta_1 = 1 + \frac{a'}{100 - b},$$

il en résulte finalement

$$n = +\frac{b - 100}{\sqrt{b\,[b - 100 - a']}};$$

expression qui ne contient plus que les constantes de la relation hyperbolique propres à chaque température.

Pour la température de 6°,8, j'ai trouvé à la page 134 de mon Mémoire,

$$a' = \tfrac{1}{10}\,a = -138{,}0875, \quad b = +302{,}7003;$$

ces nombres donnent

$$n = 0{,}63111,$$

conséquemment

$$\varepsilon = \frac{1}{n+1} = 0{,}61318.$$

La valeur de ε excède quelque peu celle à laquelle la solution pourrait rester liquide à la température considérée; car, à la température de 8°, j'ai trouvé pour limite de la liquidité $\varepsilon = 0{,}548134$ comme on le voit à la page 139 de mon Mémoire. Ainsi, dans toutes les phases physiques, où un tel système peut conserver l'état stable de liquidité, l'action de l'acide pour contracter l'eau qu'on y ajoute, décroît à mesure que la proportion de celle-ci augmente. Mais l'effet de cette action ne devient mathématiquement nul que lorsque la proportion totale de l'eau devient infinie comparativement à celle de l'acide contenu dans la solution.

Je vais maintenant prouver que les valeurs de la fonction caractéristique $\frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta}$, déterminée par les expériences optiques, suivent précisément des lois de variation analogues à celles-là, dans des solutions pareilles; de sorte qu'elles s'accordent de même à montrer que l'*acide tartrique dissous impressionne toute la masse d'eau mise en sa présence, par une faculté qui n'est complétement satisfaite que lorsque la proportion de ce liquide devient comparativement infinie.* Tel est l'objet principal de la section suivante.

(*La suite au cahier prochain.*)

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE ET L'ÉTHER SALICYLIQUE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

On emploie, depuis environ deux ans, dans le commerce de la parfumerie européenne, une essence désignée sous le nom d'*huile de Vintergreen,* et qui est fournie par une plante de la famille des bruyères, connue sous le nom de

Gaultheria procumbens. Elle provient surtout de la Nouvelle-Jersey, où la plante qui la fournit existe en grande abondance.

Elle réside dans les fleurs, d'où on peut l'extraire directement en faisant macérer ces dernières dans l'alcool ou l'éther; cette essence diffère donc essentiellement des huiles d'amandes amères, d'ulmaire, etc., qui ne préexistent pas dans les semences ou les fleurs qui les fournissent, mais qui sont au contraire le résultat de l'action de l'eau et des ferments sur des matières particulières existant dans ces semences ou ces fleurs.

Chose bien digne de remarque! cette huile, qui prend naissance sous l'influence de la végétation, présente la composition d'un éther composé, du salicylate de méthylène, ainsi que l'établissent les analyses et les réactions qui vont suivre, et il m'a été dès lors possible de refaire artificiellement ce produit singulier, et de comparer ses propriétés avec celles de l'huile naturelle.

Telle que cette dernière est livrée au commerce, elle présente une teinte ambrée; mais une simple rectification suffit pour la donner tout à fait incolore, ou du moins elle n'offre plus alors qu'une teinte légèrement jaunâtre.

Son odeur, à la fois forte et suave, est très-persistante.

C'est la plus pesante des huiles connues.

Sa densité est de 1,18 environ à la température de 10 degrés; elle commence à bouillir vers 200 degrés, la température s'élève peu à peu et se fixe bientôt à 222; l'huile distille alors sans éprouver d'altération. Les premières parties qui distillent contiennent en effet une huile plus légère que l'eau, et qui n'est mélangée qu'en petite portion au salicylate de méthylène. En terminant ce Mémoire je décrirai les propriétés de cette huile, qui présente exactement la même composition que l'essence de térébenthine.

La saveur de l'huile pesante est chaude et aromatique; elle est peu soluble dans l'eau, assez cependant pour lui

communiquer sa saveur et son odeur. L'alcool et l'éther la dissolvent en toute proportion; il en est de même des essences de térébenthine et de citron.

La solution aqueuse de cette huile, lorsqu'elle est parfaitement neutre, prend une couleur violacée par l'addition de quelques gouttes d'un sel de peroxyde de fer; si l'huile est légèrement acide, il se manifeste une coloration violette très-riche et très-intense, dont j'expliquerai la production dans un instant.

Lorsqu'on met cette huile en contact avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustiques, le tout se prend en une masse cristalline qui se dissout complétement dans l'eau; un acide ajouté à cette dissolution, détermine la séparation de l'huile douée de toutes ses propriétés primitives.

Si l'on chauffe le mélange d'huile et d'alcali, ou bien qu'on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures, l'addition d'un acide ne sépare plus d'huile, mais bien une substance solide, susceptible de cristalliser en prismes doués de beaucoup d'éclat, et qui présente, comme nous le verrons, les propriétés et la composition de l'acide salicylique.

Cette huile forme, avec la baryte et les oxydes de plomb et de cuivre, des combinaisons insolubles et bien définies.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'huile et de baryte anhydre en excès, de l'acide carbonique se fixe sur la baryte, tandis qu'il passe à la distillation une huile parfaitement neutre, que j'ai décrite sous le nom d'anisole, et que j'ai obtenue pour la première fois en plaçant dans les mêmes circonstances l'acide anisique cristallisé.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette huile, il se dégage des acides chlorhydrique ou bromhydrique en grande abondance, et l'on obtient, suivant l'époque à laquelle on arrête la réaction, des produits cristallisés qui dérivent de l'huile par substitution.

Les composés précédents, distillés avec du bicyanure

de mercure bien sec, donnent de nouveaux produits dans lesquels le chlore ou le brome se trouvent remplacés par le cyanogène.

L'iode se dissout dans l'huile qu'il colore en brun, mais sans former avec elle de combinaison.

Lorsqu'on ajoute à cette huile de l'acide nitrique fumant, par petites portions, en ayant soin de refroidir le vase dans lequel sont placées les matières réagissantes, afin d'éviter une trop brusque élévation de température, on obtient une première combinaison dont la composition est assez remarquable : c'est de l'indigotate de méthylène; en ajoutant une plus forte proportion d'acide, et chauffant le mélange vers la fin de la réaction, on obtient des produits dérivés de la substance primitive par la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène; en épuisant l'action de l'acide nitrique, on obtient en dernier lieu de l'acide carbazotique.

Lorsqu'on laisse tomber des fragments de potassium dans l'huile chauffée de 60 à 70 degrés, la température s'élève, et l'on observe un dégagement gazeux; si l'on continue d'ajouter du potassium, le tout se prend en masse, bien qu'on continue à entretenir la température à 100 degrés; il arrive bientôt une époque où, malgré toutes les précautions imaginables, la masse s'enflamme et donne un résidu noir abondant. Dans une expérience, j'ai obtenu un produit présentant les propriétés de l'hydrure de salicyle, ce qu'on pourrait expliquer en admettant que dans cette réaction une partie de l'acide salicylique est décomposée : celui-ci céderait de l'oxygène au potassium, et le ferait passer à l'état de salicylate de potasse, tandis que la portion réduite et ramenée à l'état de salicyle se combinerait avec le potassium pour former un salicylure.

Lorsque l'on fait digérer en vase clos un mélange de 1 volume de salicylate de méthylène et de 4 à 5 volumes d'ammoniaque liquide, l'huile ne se dissout pas comme lorsque

l'on emploie une dissolution de potasse ou de soude caustiques. Si l'on abandonne le mélange à lui-même, on voit le volume de l'huile diminuer graduellement; au bout de quelques jours, toute l'huile a disparu, et l'on n'a plus qu'un liquide homogène de couleur brunâtre, renfermant un acide particulier, résultant de l'action récipoque de l'ammoniaque et de l'acide salicylique anhydre. Ce nouvel acide possède exactement la composition de l'acide anthranilique, mais il en diffère entièrement par les propriétés.

Après avoir tracé l'histoire des propriétés les plus saillantes de l'huile pesante de *Gaultheria procumbens*, je vais rapporter les nombres qui m'ont servi à établir sa composition :

I. 0gr,575 de matière donnent 0,283 d'eau et 1,332 d'acide carbonique.
II. 0gr,590 de matière donnent 0,291 d'eau et 1,365 d'acide carbonique.
III. 0gr,641 de matière donnent 0,311 d'eau et 1,484 d'acide carbonique.

On déduit de là, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	III.
Carbone....	63,17	63,08	63,13
Hydrogène..	5,46	5,47	5,38
Oxygène....	31,37	31,45	31,49
	100,00	100,00	100,00

La formule qui s'accorde le mieux avec les nombres précédents est la suivante :

C^{32}.....	1200,00	63,15
H^{16}....	100,00	5,26
O^{6}.....	600,00	31,59
	1900,00	100,00

formule qui peut se décomposer en

$$C^{28}H^{10}O^{5},\ C^{4}H^{6}O = C^{32}H^{16}O^{6}.$$

On voit donc, par les résultats ci-dessus, que l'huile du *Gaultheria procumbens* possède exactement la composition en centièmes du salicylate de méthylène.

Afin de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, j'ai mélangé à une certaine quantité de cette huile une dissolution de potasse à 45 degrés, à laquelle j'avais ajouté des

fragments de cet alcali; en soumettant le mélange à une chaleur ménagée, j'ai obtenu dans le récipient une liqueur qui, traitée à plusieurs reprises par la chaux vive, m'a fourni un liquide plus volatil que l'eau, d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme bleu-pâle, et présentant la plupart des propriétés de l'esprit de bois. Le résidu de la cornue, traité par l'eau, a donné, par l'addition d'un acide minéral, un abondant précipité d'acide salicylique, ainsi que je le ferai voir plus bas en traitant de l'action des alcalis hydratés sur l'huile de *Gaultheria*.

De plus, j'ai préparé artificiellement du salicylate de méthylène en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'acide salicylique cristallisé, 2 parties d'esprit de bois anhydre, et 1 partie d'acide sulfurique à 66 degrés. Après l'avoir entièrement purifié, j'en ai fait deux analyses qui m'ont donné :

I. 0gr,470 ont donné 0,229 d'eau et 1,087 d'acide carbonique.
II. 0gr,682 ont donné 0,330 d'eau et 1,575 d'acide carbonique.

On déduit de là, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Carbone...	63,07	62,98	63,15
Hydrogène.	5,38	5,37	5,26
Oxygène...	31,55	31,65	31,59
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres se confondent, comme on le voit, avec les précédents, et établissent d'une manière positive l'identité de ces deux produits.

Afin de déterminer le mode de division de la molécule du salicylate de méthylène, j'ai pris la densité de sa vapeur, ce qui m'a donné :

Température de l'air..........	9°,5
Température de la vapeur......	259°
Excès de poids du ballon......	0gr,763
Capacité du ballon............	325c.c.
Baromètre.....................	0m,760
Air restant...................	0

d'où l'on déduit pour le poids du litre, 7,05, et par suite, pour la densité cherchée, 5,42.

Le calcul donne

32 vol. vapeur de carbone.	=	13,57
16 vol. d'hydrogène.......	=	1,10
6 vol. d'oxygène.........	=	6,63
		21,30

$$\frac{21,30}{4} = 5,32$$

d'où l'on voit que ce composé présente le même groupement moléculaire que les autres éthers formés par les acides volatils.

Action des alcalis hydratés sur le salicylate de méthylène.

Lorsqu'on met en contact, à froid, le salicylate de méthylène avec une dissolution aqueuse de potasse concentrée, on obtient une masse blanche cristalline, entièrement soluble dans l'eau froide ; une dissolution de soude caustique se comporte absolument de la même manière. Si l'on ajoute du salicylate de méthylène à une dissolution chaude de baryte, dans l'eau, il se dépose des flocons cristallins qui augmentent à mesure que la liqueur se refroidit. Les différents produits dont nous venons de signaler la formation sont de véritables combinaisons du salicylate de méthylène avec l'alcali employé.

Si l'on ajoute à la dissolution du sel de potasse une dissolution de sels de plomb, de cuivre, de zinc, on obtient des combinaisons qui sont insolubles. Tous les composés précédents, traités par un acide, forment des sels correspondants, tandis que le salicylate de méthylène se trouve mis en liberté.

Si au lieu de faire réagir à froid la potasse sur le salicylate de méthylène, on fait intervenir la chaleur, les choses se passent autrement : l'eau intervenant dans la réaction se porte sur l'éther méthylique, pour régénérer de l'esprit de bois, en même temps qu'il se forme un salicylate alcalin.

Le salicylate de méthylène se comporte donc, à l'égard des bases alcalines et des oxydes métalliques, comme un véritable acide; aussi le désignerai-je sous le nom d'*acide gaulthérique* en raison de son origine.

Gaulthérates.

Les gaulthérates de potasse et de soude se dissolvent en forte proportion dans l'eau; celui de strontiane est moyennement soluble dans ce liquide; les gaulthérates de baryte, de cuivre et de plomb sont insolubles. Un acide minéral ajouté à ces composés met l'acide gaulthérique en liberté en formant de nouveaux sels. Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent en donnant naissance à des produits analogues à ceux que fournissent les acides organiques volatils.

Gaulthérate de potasse.

Ce composé s'obtient en agitant une dissolution de potasse pure à 45 degrés, bien débarrassée de carbonate et étendue de son volume d'eau avec un léger excès d'huile de *Gaultheria*. Il se précipite sous la forme d'écailles nacrées douées de beaucoup d'éclat. Cette matière est ensuite jetée sur un filtre, lavée rapidement avec la plus faible quantité d'eau froide possible, et comprimée entre des doubles de papier buvard. Ces cristaux sont enfin repris par de l'alcool absolu qui les dissout et laisse de côté la petite quantité de carbonate de potasse qui pourrait les souiller. La dissolution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse déposer le sel de potasse sous la forme d'aiguilles blanches d'une finesse extrême, accolées les unes aux autres, et présentant l'aspect de l'amiante. Ce sel se dissout en grande quantité dans l'eau; l'addition d'un acide forme un sel de potasse en régénérant de l'acide gaulthérique.

Chauffé encore humide, ce sel fond, laisse dégager de l'esprit de bois, et se transforme en salicylate de potasse.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},396$ d'un premier échantillon m'ont donné, par la calcination, 0,182 de sulfate neutre de potasse, ce qui correspond à 0,098 de potasse.

D'où l'on déduit, pour le poids de la matière organique,

$$x = 1794.$$

II. $0^{gr},469$ d'un second échantillon m'ont donné, par la calcination, 0,218 de sulfate neutre de potasse, ce qui représente 0,118 de potasse.

D'où l'on déduit, pour le poids de la matière organique combinée à la potasse,

$$x = 1755.$$

Cet échantillon renfermait une petite quantité de salicylate de potasse qui s'était formée pendant la dessiccation, ainsi que je m'en suis assuré; c'est ce qui diminue ici le nombre qui représente le poids de la matière organique.

III. $0^{gr},792$ de ce même échantillon mêlés avec un excès d'oxyde d'antimoine et séchés à 1,35 dans le vide m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,270 d'eau et 1,425 d'acide carbonique.

Ce qui donne pour 100 parties :

Carbone...	65,53
Hydrogène.	5,05
Oxygène...	28,69
	100,00

Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule

$$\frac{C^{28}H^{14}O^{6}}{K} + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

En effet, on a

C^{28}...........	1200,00	65,10
H^{15}...........	93,75	5,16
$O^{6\frac{1}{2}}$...........	550,00	29,80
	1843,75	100,00

IV. $1^{gr},326$ d'un autre échantillon m'ont donné 0,607 de sulfate de potasse, ce qui représente 0,328 de potasse.

D'où

Poids de la matière organique = 1795.



V. 0,868 de la même matière chauffée à 120 degrés m'ont donné 0,340 d'eau et 1,523 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes,

Carbone......	63,35
Hydrogène....	5,70
Oxygène......	30,95
	100,00

Il m'a été impossible d'obtenir ce sel anhydre. La quantité de potasse obtenue est toujours trop forte, ce qui tient à la très-difficile séparation de cet alcali du gaulthérate formé.

Gaulthérate de soude.

En remplaçant la dissolution aqueuse de potasse par une dissolution de soude, on obtient un composé semblable au précédent, mais qui se dissout en moindre proportion dans l'eau. Il se comporte absolument de la même manière que le sel de potasse.

Gaulthérate de baryte.

Ce composé se prépare en versant de l'huile de *Gaultheria* goutte à goutte dans une dissolution aqueuse de baryte tant qu'il se forme un précipité. Si la dissolution de baryte est chaude, le sel ne se précipite pas totalement, une très-faible portion se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles cristallines d'un beau blanc. Ces cristaux sont jetés sur un filtre, lavés avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool, enfin séchés dans le vide sec.

Soumis à la distillation sèche, ce composé se détruit en se transformant entièrement en carbonate de baryte et en anisole. Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. 1gr,012 d'un premier échantillon m'ont donné 0,531 de sulfate de baryte, ce qui représente 0,348 de baryte.

D'où l'on déduit

$$x = 1825.$$

II. 0gr,027 du même échantillon m'ont donné 0,540 de sulfate de baryte, ce qui représente 0,354 de baryte.



D'où l'on déduit

$$x = 1820.$$

III. $1^{gr},346$ de la même matière qui représentent 0,882 de matière organique m'ont donné 0,418 d'eau et 2,072 d'acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes,

Carbone.........	64,06
Hydrogène.......	5,24
Oxygène.........	30,70
	100,0

IV. $0^{gr},639$ d'un autre échantillon m'ont donné 0,332 de sulfate de baryte, ce qui représente 0,217 de baryte.

D'où l'on déduit

$$x = 1860.$$

V. $1^{gr},046$ de ce même sel qui représentent 0,690 de matière organique m'ont donné 0,331 d'eau et 1,615 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit

Carbone............	63,32
Hydrogène..........	5,87
Oxygène............	30,70
	100,00

ce qui correspond à la formule

$$\underset{Ba}{C^{32}H^{14}O^{6}} + H^{2}O.$$

La dissolution de gaulthérate de potasse forme des précipités dans les sels de plomb, de cuivre et de mercure.

J'ai dit précédemment que les alcalis hydratés sous l'influence de la chaleur décomposaient l'huile de *Gaultheria* pesante en acide salicylique et en esprit de bois ; cette réaction est entièrement conforme à ce qui se passe toutes les fois qu'un éther composé se trouve placé dans les mêmes circonstances.

Le produit acide, séparé du sel de potasse ou de soude par un acide minéral, étant lavé à l'eau froide, afin d'éloigner l'excès d'acide et le sel alcalin formé, se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et se dépose de ce

liquide par une évaporation lente, sous forme de cristaux assez volumineux, doués de beaucoup d'éclat et d'une grande netteté.

Il donne avec les sels de fer peroxydé cette coloration violette si riche et si caractéristique.

Sous l'influence du chlore et du brome, il donne naissance à de nouveaux produits dérivés par substitution.

L'acide nitrique fumant le transforme en acide indigotique.

Les salicylates alcalins m'ont aussi fourni, sous l'influence de divers agents, des résultats très-dignes d'intérêt.

L'étude de l'acide salicylique et de ses dérivés fera de ma part l'objet d'un Mémoire spécial.

Soumis à l'analyse, l'acide de l'huile pesante m'a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,658 de matière m'ont donné 0,265 d'eau et 1,467 d'ac. carbonique.

II. 0gr,779 de la même matière m'ont donné 0,312 d'eau et 1,737 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	Théorie.	
Carbone....	60,76	60,78	C^{28}...	60,87
Hydrogène..	4,47	4,45	H^{12}...	4,34
Oxygène ...	34,77	34,77	O^{6} ...	34,79
	100,00	100,00		100,00

De plus, j'ai préparé le salicylate d'argent ; son analyse m'a conduit aux nombres suivants :

I. 0gr,630 salicylate d'argent m'ont donné 0,120 d'eau et 0,791 d'acide carbonique.

II. 0gr,500 du même produit m'ont donné 0,218 d'argent métallique, ce qui représente 0,234 d'oxyde d'argent.

On déduit, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Carbone......	34,24	"	34,29
Hydrogène....	2,11	"	2,04
Oxygène......	"	"	16,32
Oxyde d'argent.	"	46,80	47,35
			100,00

La facilité avec laquelle l'huile de *Gaultheria* permet d'obtenir l'acide salicylique dans un état de pureté parfaite et en grande abondance, va me permettre de tracer l'histoire de ce produit dont la composition seule était connue jusqu'à présent.

Action du brome sur le salicylate de méthylène.

Le brome, en réagissant sur le salicylate de méthylène, donne naissance à deux produits bien définis, dérivés par substitution, sur la préparation desquels je vais donner quelques détails.

Lorsqu'on verse du brome goutte à goutte sur du salicylate de méthylène pur et privé d'eau, il se développe beaucoup de chaleur, et du gaz bromhydrique se dégage en abondance; si lorsque, par le refroidissement, la matière s'est prise en masse, on la lave d'abord avec de l'alcool faible et froid pour enlever l'excès d'acide bromhydrique, et qu'on la traite ensuite par l'alcool à 36 degrés bouillant, la liqueur laisse déposer, en se refroidissant, des lamelles cristallines douées de beaucoup d'éclat, qu'on peut en séparer au moyen du filtre. Si l'on évapore ensuite le liquide filtré à moitié environ de son volume et qu'on l'abandonne au repos, il se dépose une nouvelle quantité de cristaux; la liqueur claire décantée contient alors, à l'état de dissolution, un produit qu'on peut en obtenir à l'état cristallisé par l'évaporation, et que je désignerai sous le nom de *salicylate de méthylène monobromé.*

Les cristaux précédents repris par la quantité d'alcool à 36 degrés, nécessaire pour les dissoudre, à la température de l'ébullition donnent, par le refroidissement, une substance cristallisée en prismes très-brillants qui fondent à une température plus élevée que les précédents; ce nouveau produit est le salicylate de méthylène bibromé.

Ce dernier, mis en présence d'un excès de brome et exposé à l'action directe de la lumière solaire, n'éprouve pas

d'altération après un contact de quinze ou vingt jours à une époque où l'insolation était assez forte.

Salicylate de méthylène monobromé.

Ce composé, préparé par la méthode que nous avons indiquée plus haut, peut être purifié par deux ou trois cristallisations, dans l'alcool ou par la sublimation; en employant ce dernier moyen, on en perd toujours une certaine quantité.

A l'état de pureté, ce composé possède une odeur particulière aux produits de cette espèce; il est presque complétement insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à sa dissolution dans ce véhicule, elle devient laiteuse, mais ce n'est qu'au bout de quelque temps que ce corps se sépare sous la forme d'aiguilles fines et soyeuses. L'éther le dissout avec facilité.

Il fond à la température de 55 degrés. Traité par une dissolution froide et concentrée de potasse, il se dissout en produisant une combinaison analogue à celle que forme le salicylate lui-même.

Lorsqu'au lieu d'opérer à froid, on fait intervenir la chaleur, les choses se passent autrement; la matière se dissout d'abord comme précédemment, puis se décompose entièrement.

En reprenant la masse alcaline par l'eau, elle se dissout, et l'addition d'un acide détermine, dans cette liqueur, la formation d'un précipité qui m'a présenté une composition qui le rapproche de l'acide bromosalicylique.

Ainsi, la première action du brome se porterait sur l'acide salicylique.

Ce groupe d'éther offre donc encore cette anomalie, que l'acide est attaqué de préférence à la base.

Soumis à l'analyse, le salicylate de méthylène monobromé m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,960 de matière ont donné 0,270 d'eau et 1,463 d'acide carbonique.

II. 0gr,648 de matière ont donné 0,192 d'eau et 0,997 d'acide carbonique.

III. 0gr,942 de matière ont donné 0,264 d'eau et 1,444 d'acide carbonique.

IV. 0gr,656 de matière ont donné 0,536 de bromure d'argent, ce qui représente 0,255 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	41,55	41,74	41,78	"
Hydrogène...	3,12	3,28	3,11	"
Brome......	"	"	"	34,30
Oxygène.....	"	"	"	"

résultats qui s'accordent avec la formule

C^{32}..........	1200,0	41,91
H^{14}..........	87,5	3,05
Br^{2}..........	978,0	34,06
O^{6}............	600,0	20,98
	2865,5	100,00

Le salicylate de méthylène monobromé, mis en contact avec une dissolution concentrée d'ammoniaque, finit par disparaître au bout d'un temps assez long. La dissolution, traitée par un acide minéral, laisse déposer des flocons blancs solubles dans l'alcool qui se séparent à l'état cristallin de ce dissolvant. Cette même dissolution, évaporée à sec, et soumise à la distillation, laisse d'abord dégager de l'ammoniaque, puis il passe bientôt un liquide qui se concrète en une masse cristallisée jaune de soufre, qui contient de l'azote et qui correspond à la salicylamide.

Salicylate de méthylène bibromé.

Lorsqu'on verse sur le produit précédent du brome par petites portions, on observe une élévation de température assez marquée et un dégagement de gaz bromhydrique abondant.

Si l'on ajoute un excès de brome, on obtient pour résultat de cette action, une substance cristallisée en prismes assez volumineux, si l'on opère sur une vingtaine de grammes de matière, et si la cristallisation s'opère d'une manière lente.

Purifié à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce produit se présente sous la forme de prismes incolores qui fondent à une température d'environ 145 degrés, et qui se volatilisent à une température un peu plus élevée; ce composé est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Il se dissout à froid dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, en formant avec ces bases des combinaisons cristallisées; l'addition d'un acide à la liqueur précédente détermine la précipitation du composé bromé intact.

Si l'on fait usage d'une dissolution très-concentrée de potasse, et si, en outre, on fait intervenir la chaleur, le composé bromé disparaît entièrement, le liquide prend une teinte jaunâtre, et les acides, ajoutés à cette dissolution, déterminent la formation de flocons blancs qui ne présentent plus les caractères du salicylate bibromé.

Soumis à l'analyse, le salicylate bibromé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},835$ de matière m'ont donné 0,149 d'eau et 0,955 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},621$ de la même matière m'ont donné 0,765 de bromure d'argent, ce qui représente 0,321 de brome.

III. $0^{gr},687$ d'un autre échantillon du même produit m'ont donné 0,131 d'eau et 0,790 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},951$ du même échantillon m'ont donné 1,165 de bromure d'argent, ce qui représente 0,4892 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	31,19	"	31,39	"
Hydrogène.	1,98	"	2,10	"
Brome.....	"	51,44	"	51,43
Oxygène....	"	"	"	"

ce qui conduit à la formule

C^{28}............	31,36
H^{12}............	1,96
Br^{4}........ ...	50,98
O^{6}............	15,70
	100,00

Lorsqu'on place le produit précédent avec un grand excès de brome dans un flacon qu'on expose à l'action directe des rayons solaires, on n'observe aucune réaction, la température ne s'élève pas; après un contact prolongé de quinze à vingt jours, il ne s'était pas formé la plus petite quantité d'acide bromhydrique; une partie du produit bromé s'était dissoute dans l'excès de brome et se sépara par l'évaporation sous la forme de larges et belles tables qui, purifiées par plusieurs cristallisations, possédaient le même point de fusion et la même composition que le salicylate bibromé, ainsi qu'on peut le voir par les deux analyses suivantes :

I. 0gr,655 m'ont donné 0,111 d'eau et 0,747 d'acide carbonique.

II. 0gr,641 m'ont donné 0,784 de bromure d'argent, ce qui représente 0,329 de brome.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.		Théorie.
Carbone...	31,10	"	C^{32}.......	31,36
Hydrogène.	2,03	"	H^{12}.......	1,96
Brome	"	51,32	Br^{4}......	50,98
Oxygène...	"	"	O^{6}... ...	15,70
				100,00

et prouvent que la substance n'a évidemment subi aucune altération.

Action du chlore sur le salicylate de méthylène.

Le chlore se comporte avec ce composé absolument de la même manière que le brome.

Si l'on évite d'employer un excès de ce réactif, on obtient un composé correspondant au salicylate monobromé, mais qu'il est assez difficile d'obtenir entièrement pur.

Lorsque l'on fait passer, au contraire, dans du salicylate de méthylène un courant de chlore, jusqu'à ce que toute action cesse, on obtient une masse cristalline assez fusible, et qu'on peut considérer comme un mélange d'une petite

quantité de salicylate monochloré et de salicylate bichloré.

Cette dernière substance peut être amenée à l'état de pureté en traitant le produit brut par l'alcool bouillant et abandonnant la liqueur au refroidissement.

Le salicylate bichloré se dépose alors sous forme d'aiguilles prismatiques légèrement jaunâtres, que l'on peut obtenir entièrement blanches en leur faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool.

Cette substance est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle fond à une température de 100 degrés environ et se volatilise à une température supérieure sans éprouver d'altération. De même que le produit bromé correspondant, le salicylate bichloré se dissout dans une dissolution concentrée de potasse caustique; les acides le séparent intact de cette combinaison.

Tous ces produits dérivés se comportent donc absolument de la même manière que le salicylate de méthylène qui leur sert de type.

L'ammoniaque liquide finit par dissoudre complétement ce composé et le transforme en une nouvelle amide correspondante à l'amide bromée, et qui n'en diffère qu'en ce qu'ici le chlore remplace le brome.

Soumis à l'analyse, le salicylate de méthylène bichloré m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,669 de matière m'ont donné 0,180 d'eau et 1,065 d'acide carbonique.

II. 0gr,980 de matière m'ont donné 1,251 de chlorure d'argent, ce qui représente 0,315 de chlore.

On tire de là, pour la composition en centièmes,

	I.	II.		Calcul.
Carbone...	43,41	"	C^{32}........	43,24
Hydrogène.	2,98	"	H^{12}.......	2,70
Chlore.....	"	32,15	Cl^{4}........	32,40
Oxygène...	"	"	O^{6}........	21,66
				100,00

Exposé pendant quelques jours à l'action du chlore, sous

l'influence de la lumière solaire, ce composé n'a subi aucune altération. Il suit de là que la molécule du salicylate de méthylène perd avec une extrême facilité 2 équivalents d'hydrogène, qu'il échange contre un nombre égal d'équivalents de chlore ou de brome, tandis que l'hydrogène restant présente une très-grande résistance à l'action de ces substances. Il faut donc concevoir que l'hydrogène dans une molécule organique affecte plusieurs formes sous lesquelles il est plus ou moins propre à être modifié.

Les réactions fournies par les composés bromés m'ont paru si nettes qu'il devenait inutile d'examiner, sous le point de vue de la composition élémentaire, les produits résultant de l'action des réactifs sur les composés chlorés correspondants.

Action de l'acide nitrique sur le salicylate de méthylène.

Lorsqu'on traite l'huile de *Gaultheria* naturelle ou le salicylate de méthylène par l'acide nitrique fumant, la température s'élève beaucoup, et à tel point que, si l'on n'avait pas soin de refroidir le vase, une partie de la matière serait projetée au dehors. Au moyen de cette précaution, il se dégage à peine des vapeurs nitreuses, et bientôt tout le liquide se prend en une masse cristalline. En reprenant cette dernière par l'eau bouillante, on enlève l'acide nitrique excédant qui pourrait souiller la matière ; le produit, privé d'acide nitrique, est enfin amené à l'état de pureté parfaite au moyen de deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

Ainsi préparée, cette matière se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres d'une finesse extrême : elle est très-peu soluble dans l'eau; placée dans ce liquide bouillant, elle s'y fond, et présente l'aspect d'une huile très-pesante; par le refroidissement, l'eau laisse déposer des aiguilles très-fines, d'un blanc légèrement jaunâtre; elle est assez soluble dans l'alcool bouillant. Lorsque ce liquide en est saturé à la température de l'ébullition, il se prend en masse par le refroi-

dissement. Elle fond à une température de 88 à 90 degrés; soumise à l'action d'une chaleur ménagée, elle se volatilise en grande partie sans altération.

L'ammoniaque ne la dissout pas; la potasse et la soude la dissolvent très-bien au contraire, et forment avec elle des combinaisons qui sont sans doute analogues à celles que le salicylate de méthylène forme avec ces mêmes bases.

L'acide nitrique l'attaque en formant de nouveaux produits, et donne pour résultat final, de l'acide carbazotique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,836 de matière m'ont donné 0,264 d'eau et 1,486 d'acide carbonique.

II. 0gr,862 m'ont donné 0,280 d'eau et 1,537 d'acide carbonique.

III. 0gr,502 m'ont donné 24 centimètres cubes d'azote à la température de 11 degrés, et sous la pression de 0m,763.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone...	48,42	48,63	"
Hydrogène.	3,51	3,60	"
Azote.....	"	"	7,27
Oxygène...	"	"	"

et s'accordent parfaitement avec la formule

C^{32}....	1200,0	48,69
H^{14}....	87,5	3,54
Az^{2}....	177,0	7,18
O^{10}....	1000,0	40,59
	2464,5	100,00

ce qui fait de ce composé l'anilate ou indigotate de méthylène. Restait à vérifier cette hypothèse : à cet effet, j'ai fait bouillir dans une cornue le produit précédent avec un excès de potasse; la liqueur a pris une teinte brune foncée, tandis que dans le récipient s'est condensé un liquide aqueux, incolore, d'une odeur éthérée, qui, rectifié à plusieurs reprises sur de la chaux vive, brûle avec une flamme d'un bleu pâle. Le liquide brun de la cornue, étant traité par

l'acide chlorhydrique faible en léger excès, laisse déposer des flocons jaunâtres qui, purifiés convenablement et séchés à 170 degrés, m'ont présenté la composition de l'acide indigotique, ainsi qu'on peut le voir par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},475$ de matière ont donné 0,128 d'eau et 0,794 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},513$ de la même matière ont donné 33 centimètres d'azote à 15 degrés et sous la pression de $0^{m},762$.

On tire de là, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	Théorie.
Carbone...	45,55	"	45,90
Hydrogène.	2,98	"	2,73
Azote.....	"	7,55	7,65
Oxygène...	"	"	43,72
			100,00

De plus, cet acide donne avec les sels de peroxyde de fer cette couleur rouge cerise caractéristique, et forme avec l'ammoniaque un composé entièrement semblable à celui que donne l'acide indigotique fourni par l'indigo.

Si l'on ajoute à l'indigotate de méthylène de l'acide nitrique fumant, en léger excès, une réaction très-vive s'établit, et ce composé disparaît dans l'acide qu'il colore en rouge foncé. En laissant la température s'élever, et l'aidant même à la fin de la réaction, on voit bientôt la liqueur se troubler, et des gouttes oléagineuses se déposer au fond du vase. Si l'on arrête la réaction dès que la proportion de ces dernières cesse d'augmenter, on obtient, par le refroidissement, une masse jaunâtre résineuse, qui se dissout parfaitement dans l'alcool bouillant, et qui se sépare presque en entier de ce véhicule par le refroidissement sous forme de longues aiguilles d'un jaune pâle.

Cette matière fond à une température de 95 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse rayonnée d'un beau jaune. Chauffée avec précaution, elle donne des vapeurs qui se condensent contre les parois froides du vase sous forme d'aiguilles déliées à peine jaunâtres.

L'eau froide en dissout des traces et se colore faiblement; l'eau bouillante en dissout davantage, et laisse déposer, en se refroidissant, des aiguilles fines et longues à peine colorées.

L'alcool et l'éther la dissolvent assez bien, surtout à chaud.

La dissolution aqueuse de cette substance ne donne pas de coloration rouge avec les sels de fer; décomposée par la potasse, l'acide qui se trouve mis en liberté ne donne pas non plus de coloration rouge. Cette matière ne contient donc pas d'acide indigotique.

Soumise à l'analyse, elle m'a donné les résultats suivants:

I. $0^{gr},445$ de matière m'ont donné $37^{c.c.},5$ d'azote à la température de 18 degrés et sous la pression de $0^{m},760$.

II. $0^{gr},766$ de matière m'ont donné 0,224 d'eau et 1,214 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},657$ d'un autre échantillon fondant exactement à 95 degrés m'ont donné 55 centimètres d'azote à 21 degrés et sous la pression de $0^{m},761$.

IV. $0^{gr},750$ du même échantillon m'ont donné 0,211 d'eau et 1,198 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	"	43,22	"	43,57
Hydrogène.	"	3,24	"	3,12
Azote.....	9,74	"	9,40	"
Oxygène...	"	"	"	"

et conduisent à la formule

C^{22}.....	43,73
H^{13}....	2,96
Az^{2}.....	9,56
O^{12}.....	43,75
	100,00

ce qui ferait de ce composé un éther méthylique renfermant un acide dérivé de l'acide salicylique, et formé par la substitution de 1 $\frac{1}{2}$ équivalent de vapeur nitreuse à 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'hydrogène. Il semblerait assez probable

que le produit précédent est un mélange d'indigotate de méthylène avec un éther méthylique contenant un acide salicylique modifié par la substitution de 2 équivalents de vapeur nitreuse à 2 équivalents d'hydrogène. Il est cependant assez remarquable que deux échantillons différents aient donné des nombres d'une concordance parfaite. De plus, ce composé bouilli avec un excès de potasse ne donne plus, quand on le traite par un acide, la moindre trace d'acide indigotique, ce que l'on ne pourrait expliquer dans le cas d'un mélange.

Ce produit bouilli avec un excès d'acide azotique, jusqu'à ce que ce dernier n'exerçât plus d'action, m'a donné en définitive une substance qui possède les propriétés de l'acide carbazotique, et dont la composition s'en rapproche singulièrement, ainsi qu'on peut le voir par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},575$ de matière ont donné 0,090 d'eau et 0,685 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},504$ de matière ont donné $79^{c.c.},5$ d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},744$.

Ce qui donne en centièmes,

	I.	II.		
Carbone...	32,47	"	C^{24}....	31,8
Hydrogène.	1,73	"	H^{6}.....	1,2
Azote.....	"	17,96	Az^{6}....	18,4
Oxygène...	"	"	O^{14}....	48,6
				100,0

L'excès de carbone et d'hydrogène que l'on remarque ici doit être attribué à ce que l'action de l'acide nitrique n'était sans doute pas terminée, car l'on ne saurait déduire d'autre formule.

Action de l'ammoniaque sur le salicylate de méthylène.

Nous avons vu précédemment que le salicylate de méthylène formait à froid, avec les alcalis hydratés, des combinaisons définies, tandis que, sous l'influence de la cha-

leur, l'éther composé était détruit, l'acide salicylique et l'esprit de bois devenant libres.

L'ammoniaque caustique se comporte d'une manière toute différente, l'huile ne forme pas avec elle de combinaison et ne se dissout pas non plus dans la liqueur ammoniacale; mais lorsqu'on place dans un flacon bouché 1 volume de salicylate de méthylène et 5 à 6 volumes d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque à saturation, on voit l'huile disparaître peu à peu. Dans l'espace de quelques jours la dissolution s'est opérée d'une manière complète; la liqueur présente alors une couleur d'un jaune brunâtre; si on l'évapore à une douce chaleur, on obtient, après réduction à moitié du volume primitif, une matière cristallisée en longues aiguilles.

L'évaporation à siccité donne un résidu brunâtre, cristallin, qui, soumis à la distillation, laisse dégager au commencement des vapeurs ammoniacales, puis bientôt après, un liquide qui se condense contre les parois froides de la cornue, sous la forme d'une masse cristalline d'un jaune de soufre.

Reprise par l'éther, cette matière se dépose, par l'évaporation de ce liquide, sous la forme de lamelles d'un blanc jaunâtre, douées de beaucoup d'éclat.

Celles-ci fondent à une température assez basse, en donnant un liquide qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline.

Cette matière, purifiée à l'aide de plusieurs cristallisations, est à peine soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne sous forme de longues aiguilles par le refroidissement, plus soluble encore dans l'alcool et l'éther. Elle rougit assez fortement la teinture de tournesol, possède une odeur aromatique particulière qui se rapproche de celle de la réglisse anisée, et se volatilise sous l'influence d'une chaleur ménagée, sans éprouver de décomposition sensible. Traitée par l'a-

cide nitrique fumant, cette matière donne un composé dérivé par substitution qui se présente sous la forme de beaux cristaux. Le chlore et le brome l'attaquent en donnant naissance à des combinaisons nouvelles que je n'ai point examinées. La composition de ce produit est très-simple, et dérive facilement de celle du salicylate de méthylène, comme on va le voir par les analyses suivantes.

En effet on a

I. 0gr,500 d'un premier échantillon ont donné 0,238 d'eau et 1,116 d'acide carbonique.

II. 0gr,720 du même échantillon ont donné 62 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de 0m,762.

III. 0gr,475 d'un second échantillon ont donné 0,227 d'eau et 1,067 d'acide carbonique.

IV. 0gr,427 du même échantillon ont donné 36c.c.,5 d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de 0m,763.

On tire de ces analyses, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	60,86	"	61,25	"
Hydrogène.	5,28	"	5,30	"
Azote.....	"	9,95	"	10,09
Oxygène...	"	"	"	"

nombres qui s'accordent avec la formule

C^{28}...	1050,0	61,31
H^{14}....	87,5	5,11
Az^{2}....	177,0	10,22
O^{4}.....	400,0	23,36
	1714,5	100,00

On voit d'après cela que ce produit identique, par sa composition avec l'acide anthranilique, obtenu par Fristzche dans la réaction de la potasse sur l'indigo, n'est autre que la salicylamide. Cette matière, en effet, sous l'influence des bases ou des acides forts employés en excès, régénère de l'ammoniaque et de l'acide salicylique. Voilà donc une amide acide engendrée par l'action de l'ammoniaque sur un acide monobasique volatil, à 6 atomes d'oxygène. Cette

classe d'acides offre donc des résultats tout particuliers, ainsi que je l'ai démontré le premier.

La réaction précédente s'explique d'une manière simple. En effet on a

$$C^{28}H^{10}O^{6}, C^{4}H^{6}O + Az^{2}H^{6} = \underset{\text{Salicylamide.}}{C^{28}H^{10}O^{4}, Az^{2}H^{4}} + \underset{\text{Esprit de bois.}}{(C^{4}H^{6}O, H^{2}O)}.$$

Je m'occuperai, dans un Mémoire spécial, de l'étude des propriétés comparatives de ce corps et de l'acide anthranilique, qui possède la même composition que lui.

Action de l'ammoniaque sur l'indigotate de méthylène. Anilamide.

L'indigotate de méthylène ne se dissout pas dans l'ammoniaque liquide; mais lorsqu'on fait digérer ensemble ces deux produits dans un vase fermé, on voit l'indigotate de méthylène disparaître peu à peu, tandis que la liqueur ammoniacale prend une teinte d'un rouge orangé. Si l'on opère sur 10 à 15 grammes de matière, au bout de trois semaines environ tout est dissous. Le liquide, évaporé à un feu très-doux, laisse déposer sur les bords de la capsule une matière d'un rouge orangé vif qui se dissout bien dans l'eau, surtout lorsque celle-ci est un peu ammoniacale; l'addition d'un acide détermine la précipitation de flocons jaunes qui, lavés à l'eau et repris par l'alcool, se séparent, par l'évaporation de ce véhicule, sous la forme de petits cristaux jaunes très-brillants, volatils en partie, sans décomposition.

Ce produit se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse et la soude à froid, les acides le précipitent intact de ses dissolutions; il se dissout à peine dans l'eau froide qu'il colore cependant. L'eau bouillante le dissout beaucoup mieux; l'alcool et l'éther en dissolvent bien davantage.

La dissolution aqueuse de ce produit colore en rouge cerise les sels de peroxyde de fer.

Bouilli avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il laisse dégager de l'ammoniaque et donne pour résidu de l'indigotate de potasse.

Ce composé, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,499 de matière m'ont donné 0,155 d'eau et 0,840 d'acide carbonique.

II. 0gr,513 de matière m'ont donné 66 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de 0m,761.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.
Carbone...	45,90	"
Hydrogène.	3,44	"
Azote......	"	15,31
Oxygène...	"	"

ce qui conduit à la formule

C^{28}....	1050	46,15
H^{12}....	75	3,29
Az^{4}....	354	15,38
O^{8}....	800	35,18
	2279	100,00

C'est donc, comme on le voit, l'anilamide. C'est le premier cas de la formation d'une amide d'un acide azoté.

Action des alcalis anhydres sur le salicylate de méthylène.

L'action de la baryte et de la chaux anhydres sur le salicylate de méthylène présente des phénomènes très-dignes d'intérêt. En effet, vient-on à laisser tomber ce produit goutte à goutte sur la baryte anhydre, réduite en poudre fine, on observe une élévation très-notable de température; il se forme dans cette circonstance un composé de nature particulière, que nous avons décrit précédemment. Si la baryte est en grand excès, et qu'on soumette le mélange à la distillation sèche, il passe dans le récipient une matière huileuse, dont la majeure partie est insoluble dans la potasse. Cette substance, purifiée à l'aide de plusieurs la-

vages avec une eau alcaline, desséchée sur du chlorure de calcium fondu et rectifiée, présente exactement la composition de l'anisole dont j'ai signalé la formation dans la distillation de l'acide anisique cristallisé en présence d'un excès de baryte. Ce produit donne en effet, à l'analyse, les résultats suivants :

I. 0gr,373 ont donné 0,256 d'eau et 1,061 d'acide carbonique.

II. 0gr,375 ont donné 0,255 d'eau et 1,067 d'acide carbonique.

D'où l'on tire, pour la composition en centièmes,

Carbone....	77,56	77,59
Hydrogène..	7,62	7,56
Oxygène....	14,82	17,85
	100,00	100,00

nombres qui s'accordent entièrement avec la formule

C^{28}.....	77,77
H^{16}.....	7,40
O^{2}.	14,83
	100,00

Nous voyons donc deux substances isomériques, l'acide anisique et le salicylate de méthylène, présentant en outre le même équivalent chimique, fournir, sous l'influence des bases hydratées, des réactions entièrement différentes, tandis qu'en présence de ces mêmes bases anhydres elles donnent des résultats identiques. Il serait curieux d'étudier les produits que fournit, dans cette circonstance, l'acide formo-benzoïlique qui présente également une isomérie complète avec les composés précédents.

N'est-il pas étonnant de voir un corps, qui présente la composition des éthers neutres, se comporter comme le ferait un véritable acide? Il semble que, dans la réaction précédente, l'hydrate de phényle et le méthylène se combinent à l'état naissant pour former l'anisole.

Quelle idée devons-nous nous faire maintenant de la constitution des éthers composés? Faut-il y admettre,

comme on l'a fait jusqu'à présent, l'existence d'acides combinés à l'éther, qui jouerait alors le rôle d'une véritable base, et assimiler ces composés aux sels de la nature minérale ?

N'est-il pas plus naturel de supposer, avec M. Gerhardt, que lorsqu'un acide réagit sur l'alcool, 2 équivalents d'eau se séparent, tandis que le reste des éléments forme une molécule particulière? Dans cette manière de voir, l'alcool, ou pour raisonner d'une manière plus générale, les alcools se comporteraient à l'égard des acides comme le fait l'ammoniaque.

Les éthers composés deviendraient alors analogues aux amides, et constitueraient des corps à part, tantôt neutres, comme les éthers acétique ou benzoïque, tantôt acides, comme les éthers salicylique ou anisique, et possédant tous ce caractère commun, de régénérer de l'alcool et des acides lorsqu'on les place dans des circonstances où ils peuvent fixer les éléments de l'eau.

Les propriétés du salicylate de méthylène et de l'éther salicylique qui s'en rapproche tant, méritent de fixer sérieusement l'attention des chimistes, et pourront, je l'espère, jeter quelque jour sur la véritable constitution des éthers.

La production de l'anisole, dans cette circonstance, ne me paraît pas devoir être un fait isolé, car les éthers des acides à 6 atomes d'oxygène jouissent des propriétés des acides, et donneront sans doute des résultats semblables.

Je profiterai de cette occasion pour parler de quelques nouveaux produits que m'a fournis l'étude de l'anisole. Si l'on fait réagir le brome sur cette matière, on peut obtenir deux produits distincts. Le premier résulterait de la substitution de 1 équivalent d'hydrogène à 1 équivalent de brome; je n'ai pu l'obtenir suffisamment pur pour avoir des nombres entièrement concordants avec la théorie.

Le second résulte de la substitution de 2 équivalents de

brome à 2 équivalents d'hydrogène. C'est une substance solide soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles cristallines douées d'un très-grand éclat.

Il est fusible à la température de 54 degrés; soumis à la distillation, il se volatilise sans laisser de résidu; les vapeurs viennent se déposer contre les parois froides de la cornue sous la forme de petites tables parfaitement nettes et très-brillantes.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,550 de bibromanisole m'ont donné 0,114 d'eau et 0,639 d'acide carbonique.

II. 0gr,601 de la même matière m'ont donné 0,131 d'eau et 0,702 d'acide carbonique.

III. 0gr,680 m'ont donné 0,971 de bromure d'argent, ce qui représente 0,4075 de brome.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	III.
Carbone...	31,61	31,85	"
Hydrogène.	2,30	2,38	"
Brome	"	"	59,93
Oxygène...	"	"	"

ce qui s'accorde avec la formule

C^{28}....	1050,0	32,00
H^{12}....	75,0	2,29
Br^{4}....	1956,0	59,61
O^{2}.....	200,0	6,10
	3281,0	100,00

L'acide nitrique fumant attaque vivement l'anisole à la température ordinaire. Il se dégage beaucoup de chaleur, l'addition de l'eau précipite une huile pesante qui ne tarde pas à se prendre en une masse butyreuse d'apparence cristalline. En reprenant ce produit par l'alcool bouillant, ce véhicule prend une teinte d'un beau vert comparable pour la richesse, aux dissolutions des sels de protoxyde de chrome,

et laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles parfaitement incolores. Ce composé correspond au composé bromé décrit précédemment ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

I. 0gr,301 de nitranisole m'ont donné 0,087 d'eau et 0,467 d'acide carbonique.

II. 0gr,619 de matière m'ont donné 0,175 d'eau et 0,958 d'acide carbonique.

III. 0gr,358 de matière m'ont donné 46 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de 0m,752.

D'où l'on tire, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone...	42,32	42,20	"	42,42
Hydrogène.	3,20	3,13	"	3,03
Azote.....	"	"	14,21	14,14
Oxygène...	"	"	"	40,41
				100,00

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'anisole en s'échauffant, et prend une couleur d'un rouge vif; en ajoutant de l'eau à ce produit, la couleur disparaît, il se précipite des aiguilles fines et soyeuses que j'ai obtenues en trop faible quantité pour pouvoir en faire l'analyse, mais qui doivent, selon toute apparence, présenter une composition analogue à celle de la sulfobenzide.

L'eau retient en dissolution un acide particulier qui correspond à l'acide sulfovinique. Pour le séparer de l'acide sulfurique en excès avec lequel il se trouve mélangé, on sature la liqueur avec du carbonate de baryte; on obtient de cette manière un sel soluble de cette base qu'on peut facilement séparer du sulfate au moyen du filtre.

Le sel de baryte, cristallisé et desséché, peut se représenter par la formule

$$2\,SO^3,\ C^{28}H^{16}O^2,\ BaO.$$

J'avais pensé que l'anisole, en raison de sa composition

$C^{32}H^{16}O^{2}$, pourrait être considéré comme l'alcool de la série benzoïque. Afin de résoudre cette question, j'ai distillé à plusieurs reprises l'anisole sur de l'acide phosphorique anhydre; mais au lieu d'obtenir le carbure d'hydrogène $C^{28}H^{12}$, comme je m'y attendais, j'ai observé que l'anisole distillait sans éprouver d'altération.

En effet, j'ai soumis à l'analyse de l'anisole qui avait subi deux distillations sur l'acide phosphorique anhydre en excès; j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0gr,587 de matière m'ont donné par la combustion, avec l'oxyde de cuivre, 0,401 d'eau et 1,673 d'acide carbonique.

II. 0gr,481 de matière m'ont donné 0,323 d'eau et 1,372 d'acide carbonique.

Ce qui, traduit en centièmes, donne

	I.	II.	Théorie.
Carbone....	77,72	77,76	77,78
Hydrogène..	7,58	7,43	7,40
Oxygène....	14,70	14,81	14,82
	100,00	100 00	100,00

Gaulthérylène.

Je désignerai sous ce nom la matière neutre, et plus légère que l'eau, qui entre en faible proportion dans la composition de l'huile de *Gaultheria* du commerce. Cette dernière renferme en effet plus des $\frac{9}{10}$ de son poids de salicylate de méthylène parfaitement pur, le reste consiste en gaulthérylène. Rien de plus simple que la préparation de ce produit.

On fait bouillir l'huile du commerce avec une lessive concentrée de potasse, la cornue retient en dissolution du salicylate de potasse, tandis qu'il passe à la distillation un mélange d'esprit de bois, d'eau et de gaulthérylène. Des lavages répétés avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure, enlèvent l'esprit de bois ainsi que des traces de sali-

cylate de méthylène qui aurait pu être entraîné au commencement de l'opération. Le produit lavé est mis en digestion sur du chlorure de calcium fondu, puis distillé sur du potassium.

Ainsi purifié, le gaulthérylène se présente sous la forme d'une huile incolore, très-mobile. Son odeur, assez agréable, se rappoche de celle de l'essence de poivre. Elle entre en ébullition à la température de 160 degrés; celle-ci ne varie pas de 1 degré pendant toute la durée de la distillation.

Traitée par l'acide nitrique fumant, cette substance se dissout en dégageant d'abondantes vapeurs rutilantes; en ajoutant de l'eau à la liqueur acide, il se précipite une matière résinoïde.

Le chlore et le brome exercent une action très-vive sur le gaulthérylène qu'ils transforment en des produits visqueux, en dégageant une grande quantité de gaz chlorhydrique ou bromhydrique.

Soumis à l'analyse, le gaulthérylène présente la composition suivante :

I. $0^{gr},334$ de matière ont donné 0,370 d'eau et 1,078 d'acide carbonique.
II. $0^{gr},521$ de matière ont donné 0,574 d'eau et 1,682 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes,

	I.	II.		Calcul.
Carbone...	87,7	88,0	C^{20}....	88,23
Hydrogène.	12,3	12,2	H^{16}....	11,77
	100,0	100,2		100,00

De plus, j'ai pris la densité de vapeur de cette substance; elle m'a fourni les nombres suivants :

Température de l'air......	12 degrés.
Température de la vapeur..	218 degrés.
Capacité du ballon.......	238 cent. cub.
Excès de poids du ballon...	$0^{gr},560$
Baromètre.....	$0^{m},764$
Air restant....	0

D'où l'on déduit, pour le poids du litre, 6,41.

Et, par suite, pour la densité cherchée, 4,92.

Le calcul donne 4,77.

Ce produit possède donc exactement la composition de l'essence de térébenthine ainsi que l'état de condensation de cette substance.

C'est un fait bien digne de remarque que de voir cet hydrogène carboné isomère de l'essence de térébenthine se rencontrer associé à un grand nombre d'huiles volatiles oxygénées produites par des plantes appartenant à des familles très-différentes, telles que les essences d'ulmaire, de girofle, de piment, de fenouil, etc.

Éther salicylique.

Ce composé s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide salicylique cristallisé, et 1 partie d'acide sulfurique à 66 degrés.

Les premiers produits recueillis consistent presque entièrement en alcool qui a échappé à la réaction, puis il passe un mélange d'alcool et d'éther salicylique; mais ce sont les dernières portions qui renferment la plus forte proportion de ce produit. Il faut avoir soin d'arrêter la distillation lorsque l'acide sulfureux commence à se manifester.

Le produit brut, ainsi préparé, est agité à plusieurs reprises avec une eau légèrement ammoniacale, afin d'enlever l'acide qui pourrait souiller l'éther, puis lavé à l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium, et distillé deux fois.

Ainsi purifié, l'éther salicylique est incolore, d'une odeur suave, ressemblant un peu à celle du salicylate de méthylène, mais moins forte. Il est plus pesant que l'eau.

Il bout vers 225 degrés. Il forme, avec la potasse et la soude, des combinaisons cristallisées, solubles dans l'eau, qui ressemblent parfaitement à celles que forme le salicy-

late de méthylène ; ces combinaisons sont détruites lorsque l'on y ajoute un acide, et l'éther salicylique, devenu libre, se sépare.

La baryte forme avec l'éther salicylique une combinaison cristalline et peu soluble.

Si au lieu de faire agir les alcalis à froid sur l'éther salicylique, on fait intervenir la chaleur, la molécule se dédouble en donnant naissance à de l'alcool et à un salicylate.

La baryte anhydre donne avec l'éther salicylique des résultats analogues à ceux que nous avons signalés en parlant du salicylate de méthylène. Lorsque les deux matières sont mises en présence, il se développe beaucoup de chaleur, et par la distillation sèche on obtient un liquide qui ne se dissout qu'imparfaitement dans la potasse caustique. La portion insoluble possède une odeur aromatique, et dérive probablement de l'éther salicylique par une simple élimination d'acide carbonique.

Le chlore et le brome agissent vivement sur l'éther salicylique, et donnent naissance à des produits cristallisés dérivés par substitution.

L'ammoniaque ne dissout pas l'éther salicylique; mais lorsque l'on conserve en vase clos un mélange de ces deux substances, l'éther finit par disparaître, au bout d'un temps assez long, en produisant une liqueur brune entièrement soluble dans l'eau; il se régénère de l'alcool, et l'on obtient la salicylamide.

L'acide nitrique fumant, ajouté goutte à goutte à l'éther salicylique, la dissout en dégageant beaucoup de chaleur et se colorant en rouge foncé; l'addition de l'eau détermine la séparation d'une huile qui se solidifie au bout de quelque temps en une masse jaunâtre, qui, lavée à l'eau et reprise par l'alcool bouillant, laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles soyeuses jaunes : c'est l'éther indigotique. Bouilli avec un excès d'acide nitrique, il donne naissance à de l'acide carbazotique.

L'analyse de l'éther salicylique m'a conduit aux résultats suivants :

I. 0,530 de matière m'ont donné 0,293 d'eau et 1,257 d'acide carbonique.

II. 0,821 d'un autre échantillon m'ont donné 0,450 d'eau et 1,954 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes,

	I.	II.		Théorie.
Carbone....	64,67	64,89	C^{36}....	65,06
Hydrogène..	6,13	6,08	H^{10}....	6,03
Oxygène....	29,20	29,03	O^{6}. ...	28,91
	100,00	100,00		100,00

On voit, par l'ensemble des réactions qui précèdent, que l'éther salicylique se comporte absolument de la même manière que le salicylate de méthylène. Il devenait dès lors inutile de produire tous les composés correspondants ; j'ai dû chercher seulement à former les plus importants, ainsi qu'on va le voir.

Éther indigotique.

L'éther indigotique se prépare avec une extrême facilité en ajoutant à l'éther salicylique de l'acide nitrique fumant par petites portions, et ayant soin de refroidir le mélange, afin d'éviter une trop brusque élévation de température.

Il se présente ici un phénomène assez curieux : lorsque l'on étend d'eau la liqueur nitrique, il se précipite une huile pesante qui peut demeurer liquide pendant plusieurs jours. Si l'on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, pour saturer l'excès d'acide, cette huile se solidifie à l'instant.

Si l'on fait bouillir cette matière avec de l'eau elle fond ; par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline. On reprend cette dernière à plusieurs reprises par l'eau bouillante, afin d'éloigner l'acide nitrique excédant, et l'on dissout la masse résinoïde qui reste pour résidu dans l'alcool bouillant ; par l'évaporation du véhicule, l'éther indigotique se dépose sous la forme d'aiguilles jau-

nâtres, ressemblant singulièrement pour l'aspect à l'indigotate de méthylène. Deux ou trois cristallisations dans l'alcool donnent ce produit dans un état de parfaite pureté.

La potasse et la soude caustique dissolvent à froid l'éther indigotique, en formant des composés correspondants à ceux que produit l'éther salicylique. Les alcalis à la température de l'ébullition le détruisent en régénérant de l'alcool et de l'acide indigotique.

L'ammoniaque liquide ne le dissout pas ; mélangé à cette substance et abandonné dans un flocon bouché, il finit par disparaître ; de l'alcool se trouve régénéré, et la liqueur ammoniacale retient en dissolution de l'anilamide que l'on peut isoler et purifier par le procédé que nous avons décrit plus haut.

L'éther indigotique, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},670$ m'ont donné 0,261 d'eau et 1,250 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ m'ont donné 0,166 d'eau et 0,800 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},562$ m'ont donné 32 centimètres cubes d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de 0,740.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone...	50,91	50,97	"
Hydrogène.	4,33	4,30	"
Azote.....	"	"	6,64
Oxygène...	"	"	"

ce qui s'accorde avec la formule

C^{36}....	1350,0	51,18
H^{18}....	112,5	4,26
Az^{2}....	177,0	6,63
O^{10}....	1000,0	37,93
	2639,5	100,00

Action du brome sur l'éther salicylique.

Le brome se comporte avec l'éther salicylique de la même manière qu'avec le salicylate de méthylène. S'il est employé en quantité insuffisante, il produit un composé très-soluble dans l'alcool, cristallisable en fines aiguilles, et présentant beaucoup d'analogie avec le salicylate de méthylène monobromé. Ce dernier, traité par un excès de brome, s'échauffe, laisse dégager de l'acide bromhydrique en abondance, et se transforme en un nouveau produit très-peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose, par le refroidissement, sous forme de larges écailles nacrées.

Ce composé fond à une température assez basse, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline entièrement semblable à une cristallisation de bismuth. Si l'on opère sur 10 à 15 grammes, on obtient ainsi par fusion des cubes d'un grand volume et d'une parfaite netteté. C'est le plus beau des produits que fournit cette série. Soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il se volatilise presque entièrement sans laisser de résidu, et se dépose sous forme cristalline contre les parties froides de l'appareil distillatoire.

L'éther salicylique bibromé se dissout dans une solution concentrée de potasse caustique ; l'addition d'un acide minéral le précipite inaltéré.

L'ammoniaque le dissout à la longue en formant une amide qui contient du brome.

L'éther salicylique bibromé, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,708 de matière m'ont donné 0,162 d'eau et 0,865 d'acide carbonique.

II. 0gr,612 de matière m'ont donné 0,717 de bromure d'argent, ce qui représente 0,301 de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.		Théorie.
Carbone...	33,34	"	C^{36}....	33,75
Hydrogène	2,54	"	H^{16}....	2,50
Brome.....	"	49,17	Br^{4} ...	48,75
Oxygène...	"	"	O^{6}....	15,00
				100,00

Ce composé se dissout dans une dissolution concentrée de potasse caustique en formant une combinaison avec cet alcali.

Tels sont les résultats que m'a fournis l'étude du salicylate de méthylène et de l'éther salicylique. Je vais résumer maintenant, sous forme de conclusions, les traits les plus importants de l'histoire de ces composés.

Conclusions.

Les expériences que nous venons de rapporter conduisent aux conclusions suivantes :

1°. L'huile de *Gaultheria procumbens* a pour composition $C^{32} H^{16} O^{6}$, et donne 4 volumes de vapeur; cette formule est la même que celle de l'acide anisique, de l'acide formobenzoïlique et de l'éther salicylique du méthylène.

C'est donc pour la première fois qu'un véritable éther composé se rencontre tout formé dans l'organisation végétale. Comme cet éther s'obtient d'une manière factice avec l'esprit de bois et l'acide salicylique, produits également factices, on voit que les agents de nos laboratoires sont bien plus rapprochés, quant aux effets, qu'on ne l'admet généralement, des agents de la végétation ou de la vie animale.

J'appellerai également l'attention des chimistes sur les caractères singuliers de l'éther dont je viens de décrire l'histoire, sur son isomérie avec un véritable acide et sur les applications que ses métamorphoses promettent à la re-

production artificielle de corps appartenant à des séries différentes.

2°. Sous l'influence des alcalis hydratés, l'huile de *Gaultheria* s'y combine d'abord et donne ensuite naissance à de l'esprit de bois et à un salicylate alcalin en fixant les éléments de l'eau; cette décomposition prouve évidemment que cette huile est chimiquement identique à l'éther salicylique du méthylène qui en partage d'ailleurs toutes les propriétés physiques.

Devons-nous conclure de ces expériences que l'acide salicylique est un acide polybasique, ou devons-nous considérer le salicylate de méthylène comme formant une molécule unique?

Cette dernière opinion me paraît la plus conforme aux faits observés.

3°. Lorsqu'on remplace les alcalis hydratés par des bases anhydres, telles que la baryte par exemple, on obtient de l'anisole $C^{28} H^{16} O^{2}$, comme avec l'acide anisique lui-même.

Ce fait, le premier de ce genre qui ait été signalé, offre un grand intérêt en ce qu'il nous montre que deux corps constitués moléculairement, d'une manière différente, peuvent fournir un même produit sous l'influence du même réactif. Nous voyons, de plus, que l'acide salicylique, par le fait de sa combinaison avec la base méthylique, donne une molécule plus complexe.

4°. Le salicylate de méthylène, isomère de l'acide anisique, comme nous venons de le dire, donne, sous l'influence des agents qui n'attaquent pas le carbone, des produits isomères, mais non identiques avec ceux que l'acide anisique fournit dans les mêmes circonstances.

Ainsi le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant produisent les corps $C^{32} (H^{14} Cl^{2}) O^{6}$, $C^{32} (H^{14} Br^{2}) O^{6}$, $C^{32} (H^{14} X) O^{6}$, dérivés par substitution du type $C^{32} H^{16} O^{6}$, et isomères des acides chloranisique, bromanisique et nitranisique.

5°. Ces curieuses propriétés que je viens de signaler ne devaient pas se rencontrer seulement dans le salicylate de méthylène; l'analogie faisait prévoir que l'éther salicylique se comporterait de la même manière; c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. L'éther salicylique joue en effet, à l'égard des bases, le rôle d'un véritable acide.

6°. Il était intéressant de savoir comment se comporterait l'amidogène, tant à l'égard du salicylate de méthylène que de ses dérivés. Or, en faisant digérer avec de l'ammoniaque liquide les composés dont il a été précédemment question, on obtient une série d'amides dérivées de l'acide salicylique, de l'acide indigotique, qui sont toutes acides et qu'on peut considérer comme appartenant au même type.

7°. Dans la théorie de Lavoisier, le salicylate de méthylène et l'éther salicylique sont de véritables sels résultant de l'union d'une base de nature organique avec l'acide salicylique anhydre. Considérées à ce point de vue, les combinaisons que j'ai signalées plus haut seraient de véritables sels doubles.

L'examen des réactions précédentes n'autorise en rien à rejeter cette manière de voir, mais il devient plus facile d'expliquer les résultats qui précèdent à l'aide de la théorie de Davy.

Dans les idées de Davy, en effet, et conformément à la théorie des types établis par M. Dumas, on pourrait considérer l'acide salicylique $C^{28} H^{12} O^6$ comme un type dans lequel 1 équivalent de *methylium* $C^4 H^6$ viendrait prendre la place de H^2 pour former une molécule unique,

$$C^{28} \begin{matrix} H^{10} \\ C^4 H^6 \end{matrix} O^6 = C^{32} H^{16} O^6.$$

Ce que nous désignons sous le nom de *salicylate de méthylène* pourrait donc être considéré comme de l'acide salicylique modifié par la substitution de 1 équivalent de *methylium* à 1 équivalent d'hydrogène. La transformation de

ce composé en acide salicylique sous l'influence de l'eau et des bases s'expliquerait d'une manière analogue à la décomposition des amides, lorsqu'elles sont placées dans les mêmes circonstances ; en effet, on aurait

$$C^{28}\begin{matrix}H^{10}\\ C^4H^6\end{matrix}O^6 + H^2O + KO = C^{28}\begin{matrix}H^{10}\\ K\end{matrix}O^6 + C^4H^6O, H^2O.$$

Cette manière d'envisager la constitution du salicylate de méthylène et de l'éther salicylique permet d'expliquer d'une manière simple tous les faits observés.

8°. L'étude des éthers salicyliques de l'alcool et de l'esprit de bois nous offre donc des relations inattendues et pleines d'intérêt, avec :

1°. L'hydrure de salicyle, la salicyne, l'acide salicylique ;

2°. La coumarine ;

3°. L'indigo ;

4°. Le phényle ;

5°. L'essence d'anis, l'acide anisique.

D'où l'on voit qu'avec un petit nombre de formules ou radicaux, on peut obtenir, par des substitutions régulières et prévues d'avance, un grand nombre de corps appartenant à la chimie organique.

En terminant ce résumé, je donnerai, sous forme de tableau, les formules qui représentent la composition des différentes substances qui font le sujet de ce travail.

Produits dérivés du salicylate de méthylène.

$C^{32}H^{16}O^6 = C^{28}H^{10}O^5, C^4H^6O$, éther salicylique du méthylène.

$\begin{matrix}C^{32}H^{14}O^6\\ K\end{matrix}$, combinaison potassée.

$\begin{matrix}C^{32}H^{14}O^6\\ Az^2O^4\end{matrix}$, indigotate de méthylène.

$\begin{matrix}C^{32}H^{14}O^6\\ Cl^2\end{matrix}$, salicylate de méthylène monochloré.

$\begin{matrix}C^{32}H^{14}O^6\\ Br^2\end{matrix}$, produit bromé correspondant.

$C^{32}H^{12}O^{6} \atop Cl^{4}$, salicylate de méthylène bichloré.

$C^{32}H^{12}O^{6} \atop 1(Br^{4})$, produit bromé correspondant.

$C^{28}H^{10}O^{4} \atop Az^{2}H^{4}$, salicylamide.

$C^{28}H^{8}O^{4} \atop (Az^{2}H^{4})_{2}$, anilamide.

$C^{28}H^{16}O^{2} = C^{32}H^{16}O^{6} - C^{4}O^{4}$, anisole.

$C^{28}H^{12}O^{2} \atop Br^{4}$, bibromanisole.

$C^{28}H^{12}O^{2} \atop 2(Az^{2}O^{4})$? binitranisole.

Produits dérivés de l'éther salicylique.

$C^{36}H^{20}O^{6} = C^{28}H^{12}O^{6}, C^{8}H^{10}O$, éther salicylique.

$C^{36}H^{20}O^{6} \atop K$, combinaison potassée.

$C^{36}H^{18}O^{6} \atop (Az^{2}O^{4})$, éther indigotique.

$C^{36}H^{16}O^{6} \atop Cl^{4}$, éther salicylique bichloré.

$C^{36}H^{16}O^{6} \atop Br^{2}$, produit bromé correspondant.

$C^{28}H^{10}O^{4} \atop (Az^{2}H^{4})$, salicylamide.

, anilamide, etc., etc.

Je terminerai enfin ce travail en faisant observer que le acides volatils monobasiques à 5 atomes d'oxygène sont les seuls dont les éthers jouissent des propriétés que nous venons de rapporter; je ferai remarquer, en outre, que j'ai le premier fixé l'attention sur cette classe de composés, et décrit leurs propriétés et leurs réactions principales.

MÉMOIRE SUR L'ACIDE SULFACÉTIQUE;

PAR M. MELSENS.

(*Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles*, tome XVI.)

Extrait.

L'acide sulfurique ordinaire attaque l'acide acétique à chaud en dégageant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Les proportions de ces gaz varient dans chaque expérience; cependant, quand on prend 20 ou 30 parties d'acide sulfurique pour une d'acide acétique, on obtient pendant assez longtemps des volumes égaux d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

Quand on traite l'acide acétique par un excès d'acide sulfurique de Nordhausen, tel que le livre le commerce de Paris, les deux acides s'échauffent en se mélangeant et peuvent rester en contact sans subir d'altération apparente. Vient-on à chauffer, il se produit du gaz acide carbonique presque pur. En arrêtant l'opération à temps et saturant par du carbonate de baryte, on obtient des sels organiques particuliers contenant du soufre.

Les sels de baryte sont très-difficiles à séparer; il s'en produit plusieurs, surtout quand le mélange des acides brunit fortement et qu'on laisse la réaction se prolonger.

En prenant quelques précautions, on peut obtenir la combinaison des deux acides sans dégagement sensible de gaz. En saturant alors le mélange étendu d'eau par du carbonate de baryte, on obtient du sulfate insoluble de l'acétate et du sulfacétate.

Ce mode de préparation ne fournit que peu de produit et souvent même impur.

J'ai reconnu depuis peu que la méthode la plus sûre pour

préparer l'acide sulfacétique et ses sels consistait à faire réagir à chaud l'acide acétique et l'acide sulfurique anhydre, saturer par le carbonate de baryte, décomposer le sel de baryte brut par l'acide sulfurique et saturer par l'oxyde d'argent dont le sulfacétate cristallise parfaitement.

Acide sulfacétique.

On obtient l'acide sulfacétique en décomposant les sulfacétates d'argent ou de plomb dissous par un courant d'hydrogène sulfuré, et faisant évaporer la dissolution filtrée dans le vide sec.

Quand la dissolution a acquis une consistance sirupeuse, elle cristallise. Elle se prend souvent en une masse d'aiguilles ou de fibres soyeuses. Si la cristallisation s'opère lentement dans une masse un peu considérable de liquide et à une température basse, en hiver par exemple, on obtient, en décantant l'eau-mère, des cristaux parfaitement blancs et transparents qui paraissent être des prismes droits.

Ces cristaux sont tellement déliquescents que l'analyse en devient très-difficile; à peine si on a le temps de les retirer du flacon qui les contient, et de les jeter dans le tube à combustion.

L'acide sulfacétique cristallisé et transparent fond à une température de 62 degrés environ; par le refroidissement il se prend en une masse soyeuse cristallisée. En élevant la température jusqu'à 100 degrés et la maintenant pendant longtemps, la cristallisation ne s'effectue plus par le refroidissement ou ne s'opère que partiellement.

Chauffé vers 160 degrés, il dégage l'odeur caractéristique de caramel ou de l'acide tartrique qu'on brûle; il se colore en brun; vers 200 degrés sa décomposition est complète, il distille un produit acide; enfin si on le brûle complétement sur une lame de platine, il laisse un léger résidu de charbon facile à incinérer.

Sa dissolution étendue, chauffée à 160 degrés dans des tubes bouchés à la lampe, ne semble pas s'altérer même après avoir été maintenue ainsi pendant plusieurs heures. Elle ne produit pas de précipité dans les sels de baryte, il n'y a pas formation de gaz; cependant, quand on les ouvre, on sent une légère odeur de caramel.

Si on essaye de l'évaporer au bain-marie, elle se colore fortement en brun et subit une décomposition partielle.

L'acide sulfacétique a une saveur franchement acide, qui se rapproche de celle des acides tartrique et citrique; elle m'a seulement paru un peu plus aigre.

Il rougit le tournesol à la manière des acides énergiques, et décompose les carbonates à froid.

Dissous, il ne précipite pas le nitrate d'argent, le sublimé corrosif, l'acétate neutre de plomb, les sels de fer, ni les sels de chaux.

Quand il est très-concentré, il ne précipite pas non plus instantanément une dissolution de chlorure de barium concentrée; mais au bout de quelque temps, la liqueur contient de petites aiguilles groupées en étoile, qui disparaissent quand on étend le liquide par de l'eau.

L'analyse de l'acide sulfacétique est assez difficile à exécuter d'une manière rigoureuse.

L'acide cristallisé m'a donné des nombres qui m'ont conduit à admettre la formule

$$C^3 \, {}^{H^4}_{SO^2} O^3, SO^3, 2H^2O + 3 \, Aq.$$

Cet acide de transparent devient opaque quand on le conserve pendant longtemps sous le vide à côté d'un vase renfermant de l'acide phosphorique anhydre; il donne alors à l'analyse des nombres correspondant à la formule

$$C^4 \, {}^{H^4}_{SO^2} O^3, SO^3, 2H^2O + 2 \, Aq$$

Parfois l'acide, devenu sirupeux dans le vide sec, reste à cet état pendant très-longtemps sans cristalliser; il m'a

fourni des nombres correspondant à la formule

$$C^4 \overset{H^4}{SO^2} O^6, SO^2, 2H^2O + 4 Aq.$$

Sulfacétates.

Les sulfacétates de soude, de potasse, d'ammoniaque, de baryte, de chaux, de fer, de mercure, d'argent et de plomb, sont solubles dans l'eau; leur dissolution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Quand on chauffe les sels cristallisés, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation sans fondre, ensuite ils sont complétement détruits et laissent des résidus charbonneux; pour les bases énergiques, ces résidus sont essentiellement composés de sulfate après l'incinération complète.

Traités à chaud par l'acide sulfurique concentré, ils sont détruits en produisant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux; l'acide de Nordhausen les détruit également en produisant de l'acide carbonique presque pur au commencement de la réaction.

L'histoire des sulfacétates laisse beaucoup à désirer, mais le but de ce Mémoire est seulement de prouver l'existence de l'acide et sa propriété de neutraliser 2 équivalents de base.

Sulfacétate de potasse.

Je n'ai préparé ce sel qu'une seule fois; il se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante en petits cristaux.

Les résultats de l'analyse de ce sel conduisent à la formule

$$C^4 \overset{H^4}{SO^2} O^4, SO^3, 2KO, 2 Aq.$$

Sulfacétate de baryte.

J'ai dit plus haut que tous les sels de baryte, dont je donne les analyses, ont été préparés en saturant par du carbonate

de baryte le produit du traitement de l'acide acétique par l'acide sulfurique anhydre; il sera urgent de faire une nouvelle étude de ce sel en le préparant avec de l'acide sulfacétique pur.

Le sulfacétate de baryte se présente sous divers aspects. Ordinairement quand il est pur, il se présente sous la forme d'une masse de très-petits cristaux opaques, formant une croûte cristalline qui adhère aux vases dans lesquels elle se produit. Il se dépose parfois sous la forme d'une poudre amorphe ou lamelleuse, auquel cas il possède un aspect légèrement nacré quand on le dessèche entre des doubles de papier joseph.

Ce sel m'a présenté de singulières propriétés dans ses rapports avec l'eau; les analyses suivantes le prouveront suffisamment; ces propriétés porteraient même à faire admettre l'existence d'un acide qui serait l'isomère de l'acide sulfacétique.

Quoi qu'il en soit, les sels de baryte supportent une température de 250 à 260 degrés sans s'altérer, et perdent seulement leur eau de cristallisation; chauffés davantage, ils se boursouflent et se détruisent en laissant dégager ordinairement des gaz d'une odeur sulfureuse, et fournissant en dernier lieu un résidu essentiellement composé de sulfate de baryte.

Quand le sulfacétate de baryte s'est déposé, il ne se redissout dans l'eau qu'avec beaucoup de difficulté; il faut le laisser en contact avec elle pendant longtemps; le sel desséché à 250 degrés se redissout encore plus difficilement. Dans les deux cas, la dissolution s'opère complétement et instantanément sans effervescence dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

La formule qui correspond aux analyses et aux dessiccations de ce sel se représente par

$$C^{8}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{4}}{SO^{2}}O^{3}, SO^{3}, 2BaO, 3Aq.$$

Le sulfacétate de baryte, au lieu de se déposer sous la forme d'une croûte cristalline dans des liqueurs bouillantes, se sépare quelquefois sous la forme de petits cristaux ou plaques cristallines suspendues dans le liquide et le surnageant en partie.

L'analyse du sel qui se présente ainsi correspond à un sel à 2 atomes d'eau.

La formule déduite de l'analyse et de la dessiccation du sel correspond à

$$C^{8}\,{}^{H^{4}}_{SO^{2}}\,O^{8}, SO^{3}, 2\,BaO, 2\,Aq.$$

Voulant m'assurer que le sulfacétate de baryte desséché à 250 degrés et redissous dans l'eau pure possédait la composition du sel ordinaire, et qu'il n'était pas détruit, j'en fis redissoudre une certaine quantité et j'évaporai la dissolution au bain-marie. Le sel déposé fut placé pendant vingt-quatre heures sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré; analysé dans cet état, il me donna des résultats correspondants à la formule

$$C^{2}\,{}^{H^{4}}_{SO^{2}}\,O^{3}, SO^{3}, 2\,BaO, 1\,Aq.\ (?)$$

Sulfacétate de plomb.

Ce sel se présente sous deux aspects différents, mais possédant la même composition dans les deux cas. Il se dépose parfois sous la forme de petites aiguilles prismatiques transparentes, très-courtes et partant d'un centre commun. Elles se conservent parfaitement à l'air libre, perdent toute leur eau de cristallisation à 120 ou 130 degrés, et se décomposent vers 200 à 210 degrés.

Ordinairement cependant, le sel de plomb se présente en mamelons opaques, parmi lesquels on rencontre de petites aiguilles transparentes groupées en étoile.

Dans les deux cas, sa composition correspond à la formule

$$C^4 \begin{matrix} H^4 \\ SO^2 \end{matrix} O^4, SO^4, 2 PbO, 2 Aq.$$

Sulfacétate d'argent.

Pour obtenir le sulfacétate d'argent pur, on décompose du sulfacétate de baryte en suspension dans l'eau par un léger excès d'acide sulfurique étendu; on débarrasse ensuite la liqueur de l'excès d'acide sulfurique ajouté, en la laissant en contact à une douce chaleur avec du carbonate de plomb; après l'avoir séparée du sulfate de plomb par le filtre, on la traite par l'hydrogène sulfuré; le peu d'oxyde de plomb dissous est précipité à l'état de sulfure qu'on enlève, puis on sature par de l'oxyde d'argent.

La dissolution de sulfacétate d'argent bouillante peut dissoudre de l'oxyde d'argent et acquérir une réaction alcaline; il ne faut donc pas ajouter un grand excès d'oxyde d'argent pour saturer l'acide sulfacétique, car alors les cristaux de sulfacétate d'argent sont souillés par une poudre noire.

Le sulfacétate se dépose par le refroidissement d'une dissolution saturée et bouillante en petits prismes transparents allongés et plats, terminés en biseau; ils sont quelquefois mélangés de petites lamelles nacrées.

Quand la cristallisation s'opère très-lentement, on obtient des cristaux volumineux qui ont absolument la même forme que les prismes aplatis obtenus par le refroidissement d'une liqueur bouillante et saturée.

Le sulfacétate d'argent noircit à la lumière diffuse, mais très-lentement; les cristaux perdent leur transparence en conservant leur forme quand on les expose dans le vide sec; le même effet se produit dans un courant d'air à 100 degrés: ils perdent ainsi deux molécules d'eau ou environ 5 pour 100 de leur poids.

Quand on chauffe le sulfacétate d'argent sec, il éprouve un commencement de fusion en s'altérant profondément;

il se boursoufle et dégage en même temps une odeur non équivoque d'acide acétique, mais elle se trouve bientôt masquée par une forte odeur d'acide sulfureux; il laisse enfin un résidu d'argent métallique.

Les analyses et les dessiccations du sulfacétate d'argent conduisent à la formule

$$C^{4} \genfrac{}{}{0pt}{}{H^{4}}{SO^{2}} O^{4}, SO^{3}, 2\,AgO, 2\,Aq.$$

Sulfacétovinate d'argent.

Quand on décompose du sulfacétate d'argent sec en suspension dans l'alcool absolu par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, il se produit un nouvel acide analogue à l'acide tartrovinique.

Si après avoir séparé par le filtre le chlorure d'argent qui se forme, on porte le liquide limpide dans le vide à côté de deux vases, dont l'un renferme de l'acide sulfurique et l'autre de la potasse caustique ou de la chaux, on obtient enfin un liquide sirupeux qui ne précipite ni le nitrate d'argent ni le chlorure de barium, et qui se dissout complétement dans l'eau. Il rougit la teinture de tournesol et décompose les carbonates à froid. Son odeur est légèrement aromatique et éthérée.

Il m'a été impossible d'obtenir ce corps à l'état de pureté. Il donne à l'analyse des nombres qui se rapprochent de la formule

$$C^{4} \genfrac{}{}{0pt}{}{H^{4}}{SO^{2}} O^{4}, C^{8} H^{10} O, H^{2} O.$$

Le carbone est toujours trop faible, l'hydrogène et le soufre varient; j'ai essayé de le préparer ensuite en décomposant le sel d'argent qu'il forme par un courant d'hydrogène sulfuré sec dans l'alcool absolu; après avoir exposé le liquide clair dans le vide avec la potasse et l'acide sulfurique, il donne le carbone et l'hydrogène en excès, tandis que le soufre est trop faible.

Le défaut de matière ne m'a pas permis de faire d'autres essais pour le moment.

Si on sature par de l'oxyde d'argent le produit acide sirupeux provenant de la réaction de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sur le sulfacétate d'argent, on obtient un sel parfaitement défini, qui diffère totalement, par ses propriétés et par sa composition, du sulfacétate d'argent qui lui a donné naissance.

La saturation étant opérée à une douce chaleur, on porte la dissolution dans le vide; les premiers cristaux qui se déposent ont la forme et les propriétés du sulfacétate d'argent pur; on les enlève; quand la dissolution est très-concentrée, elle se prend en une masse compacte formée de mamelons. Ceux-ci, pressés entre des doubles de papier joseph, se présentent, quand on les étend sur le papier, sous la forme de lamelles cristallines nacrées, grasses au toucher et ressemblant assez, par leur aspect, à l'acétate de plomb anhydre ou à quelques corps gras naturels cristallisés; elles deviennent humides et se liquéfient lentement à l'air libre.

Soumises à l'action de la chaleur de l'eau bouillante, elles fondent et se prennent en une masse nacrée par le refroidissement; elles subissent cependant un commecement de décomposition quand on les maintient pendant quelque temps à cette température, et se solidifient en partie; analysées après avoir été fondues, elles donnent une perte plus ou mois forte de carbone et d'hydrogène, compensée par un excès d'argent; il est probable, d'après ce que je viens de dire, qu'il se reproduit dans ce cas un peu d'acide sulfacétique aux dépens des éléments de l'éther ou de la vapeur aqueuse, car le sel ne noircit pas ou presque pas.

Le sulfacétovinate d'argent se dissout dans l'alcool absolu, mieux à chaud qu'à froid; il s'en dépose sous la forme de lamelles nacrées d'un blanc éclatant.

Il noircit à la longue sous l'influence de la lumière diffuse.

Chauffé à la lampe à alcool, il fond d'abord en un li-

quide parfaitement incolore ; ensuite il entre en ébullition, se boursoufle considérablement, laisse échapper des gaz qui s'enflamment, brûlent avec une flamme fuligineuse. Il reste enfin un résidu d'argent métallique.

J'ai dit, au commencement de ce Mémoire, que la décomposition de l'acide acétique par l'acide sulfurique anhydre produit un dégagement d'acide carbonique presque pur; que l'acide sulfacétique ou ses sels sont dans le même cas.

En faisant abstraction de l'acide sulfureux qui se produit toujours en petite quantité dans cette réaction, et regardant ce gaz comme le produit d'une action secondaire qu'il est permis de négliger, on peut se rendre compte de la production d'acide carbonique et de la substitution du carbone enlevé par les éléments restants de l'acide sulfurique en jetant un coup d'œil sur l'équation suivante :

$$C^8 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{SO^2} O^3, SO^3 + 2SO^3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C^4}{S^2O^2} \genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{SO^2} O^3, SO^3 + C^4O^4.$$

J'ai fait quelques analyses qui me portent à admettre l'existence d'un acide sulfacétique particulier dont les sels secs se représenteraient par

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^4}{S^2O^2} \genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{SO^4} O^3, SO^3, 2MO.$$

J'ajoute, en terminant, que ce travail a été fait dans le laboratoire particulier de M. J. Dumas ; c'est assez dire ce que je dois à sa bonté, à ses bienveillants conseils. Je saisis avec bonheur l'occasion de lui rendre un témoignage public de ma profonde reconnaissance.

EXAMEN DE LA RÉSINE DE MAYNAS;

PAR M. B. LEWY.

La résine de Maynas nous vient de l'Amérique, et principalement de la province de Maynas, d'où elle tire son nom.

C'est à l'obligeance de M. Adolphe Brongniart que je dois d'avoir pu étudier cette résine. L'échantillon sur lequel j'ai opéré provenait de la collection du Muséum du Jardin des Plantes.

D'après les renseignements que M. Goudot a bien voulu me donner, cette substance est fournie par le *Calophyllum caloba*; il ajoute que ce bel arbre se trouve dans les plaines de Saint-Martin. La résine s'extrait par incision; à l'état récent, elle est blanche et limpide; mais elle s'épaissit à l'air et prend une couleur jaunâtre.

M. Goudot dit également avoir rencontré le *Calophyllum caloba* dans les plaines de l'Orénoque, où on le désigne sous le nom de *Palo di Maria*, et dans le Cauco sous le nom de *Palo di Aceite*.

Dans le voyage de MM. de Humboldt et Bonpland, j'ai trouvé désigné l'*Acceyti di Maria incolorum*, comme provenant du *Calophyllum longifolium*; ainsi il n'y a pas de doute que l'arbre qui fournit cette résine appartient à la famille du Calophyllum, et je propose en conséquence de nommer la substance qui fait l'objet de cette Note, *résine de Calophyllum* au lieu de résine de Maynas.

Cette substance ressemble, par ses caractères extérieurs, à la plupart des résines; mais quand on vient à la purifier en la dissolvant dans l'alcool bouillant, elle se présente sous la forme de petits prismes transparents.

Lorsque la cristallisation s'opère lentement, on obtient

de très-beaux cristaux d'une belle couleur jaune et d'une grandeur peu commune pour ces sortes de matières. L'Académie en jugera par l'échantillon que j'ai l'honneur de mettre sous ses yeux.

La détermination de la forme de ces cristaux a été faite par M. de la Provostaye, et voici la Note qu'il a eu l'obligeance de me remettre à ce sujet :

« La résine de *Calophyllum* forme de très-beaux cris-
» taux, qui appartiennent au système monoklinoédrique
» (prisme rectangulaire oblique).

Notation des faces (Voyez *Pl. V*) (*).

$$M = \infty P,$$
$$h = \infty P\infty,$$
$$T = (\infty P\infty),$$
$$o = + P,$$
$$n = P\infty,$$
$$s = (P\infty).$$

Angles mesurés.

$b : s = 143° 15'$,
$M : T = 119°$,
$h : b = 101° 17'$,
$M : s' = 98° 45'$, à très-peu près,
$h : n = 139° 35'$,
$h : M = 150° 30'$.

» Valeur des axes.... $a : b : c :: 1,347 : 1 : 1,769$.
» Inclinaison des axes. a et b..... $\gamma = 78° 43'$. »

La résine purifiée a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,387 de matière ont donné 0,255 d'eau et 0,954 d'acide carbonique.

II. 0gr,423 de mat. ont fourni 0,280 d'eau et 1,046 d'acide carbonique.

III. 0gr,491 de matière ont produit 0,321 d'eau et 1,217 d'acide carbonique.

IV. 0gr,502 de matière ont donné 0,330 d'eau et 1,245 d'acide carbonique.

(*) Cette planche V sera publiée avec le cahier d'avril.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone ..	67,22	67,43	67,59	67,63
Hydrogène.	7,31	7,34	7,25	7,29
Oxygène...	25,47	25,23	25,16	25,08
	100,00	100,00	400,00	100,00

résultats qui peuvent se représenter par la formule suivante

$C^{14} H^{9} O^{4}$ (*),

qui donne, en effet :

C^{14}......	1050,0	67,20
H^{9}......	112,5	7,20
O^{4}......	400,0	25,60
	1 562,5	100,00

formule qui représenterait de l'acide benzoïque auquel se seraient ajoutés 3 équivalents d'hydrogène.

J'ai essayé de déterminer l'équivalent de cette substance en formant un sel d'argent; mais six préparations différentes de ce sel n'ont pas donné de résultats constants.

On obtient ce sel en dissolvant la résine dans l'ammoniaque caustique, chassant l'excès d'ammoniaque et précipitant la dissolution limpide par du nitrate d'argent neutre.

Cette résine se comporte comme un acide : elle entre en combinaison avec les bases, se dissout facilement dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, même à froid; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses.

Sa densité est de 1,12; elle fond à 105 degrés centigrades environ, en un verre transparent. Une fois fondue, elle reste longtemps liquide, et ne se solidifie que vers 90 degrés centigrades.

A la distillation sèche, elle fournit des huiles empyreumatiques, et laisse un résidu charbonneux.

(*) C = 75, H = 12,5.

L'acide acétique la dissout même à froid, l'acide sulfurique également ; celui-ci lui donne une belle couleur rouge, mais l'eau en précipite la résine non altérée.

En chauffant cette substance avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on donne naissance à un dégagement d'acide carbonique, et il se forme en même temps de l'acide formique, dont il est facile de constater la présence et les caractères distinctifs.

Le chlore et le brome réagissent également sur cette résine, mais très-lentement, et ne donnent rien de bien net.

En traitant cette substance par l'acide nitrique fumant, il s'opère une réaction très-vive ; en précipitant par l'eau, on obtient un acide azoté d'un blanc jaunâtre, incristallisable, et soluble dans l'alcool et l'éther. Deux préparations différentes de cet acide n'ont pas donné à l'analyse le même résultat.

Quand on fait réagir de l'acide nitrique à 36 degrés sur cette résine, il se dégage beaucoup de vapeurs rutilantes, surtout à chaud, et il se forme un acide liquide et volatil qui possède tous les caractères de l'acide butyrique. Il reste dans la cornue un liquide qui donne, par la concentration, des petits cristaux d'acide oxalique.

Il se forme, en outre, un acide cristallisable, soluble dans l'eau, ne précipitant pas les sels de chaux, mais que la petite quantité de matière dont j'ai pu disposer ne m'a pas permis d'examiner.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1844.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	755,08	— 0,2		756,64	+ 1,0		757,61	+ 2,5		758,32	— 0,3		+ 2,8	— 1,0	Quelques nuages......	O. N. O. fort.
2	747,28	— 2,0		744,04	— 1,6		741,22	— 1,2		741,20	— 0,4		— 0,2	— 2,8	Neige abondante......	S. S. E. fort.
3	751,97	— 1,8		753,31	+ 1,5		753,85	+ 1,9		754,60	— 0,2		+ 2,8	— 2,8	Vaporeux	N. E.
4	753,12	+ 1,8		751,37	+ 2,3		749,03	+ 2,5		745,08	+ 0,2		+ 3,0	— 0,5	Pluie et neige........	N. O.
5	743,37	+ 2,0		742,41	+ 3,7		741,56	+ 3,8		743,27	+ 1,6		+ 4,5	+ 0,1	Quelques éclaircies...	O. S. O.
6	748,61	+ 0,6		748,85	+ 2,6		748,31	+ 2,5		746,84	+ 1,1		+ 4,8	— 1,5	Nuageux	S. S. O.
7	743,56	+ 1,4		743,28	+ 3,0		743,03	+ 5,9		740,03	+ 5,6		+ 6,9	+ 0,9	Bruine	S.
8	746,19	+ 4,6		747,23	+ 6,9		747,14	+ 7,1		745,65	+ 3,4		+ 8,0	+ 3,4	Beau...............	O.
9	740,80	+ 4,7		739,24	+ 6,5		738,87	+ 5,6		740,61	+ 2,5		+ 7,5	+ 3,0	Pluie par moments...	O. S. O.
10	741,14	+ 2,2		741,92	+ 3,1		743,81	+ 3,0		747,83	+ 1,4		+ 3,9	+ 2,0	Couvert	S. O.
11	752,08	+ 1,4		752,51	+ 2,8		752,54	+ 3,4		754,85	— 0,4		+ 4,9	0,0	Très-nuageux.......	O. N. O.
12	756,66	— 1,8		756,83	— 1,9		756,02	— 1,4		756,45	— 0,6		— 1,0	— 0,2	Couvert............	O. N. O.
13	757,15	— 1,0		757,27	— 0,6		757,16	+ 1,3		758,58	— 0,1		+ 1,7	— 1,2	Couvert	N. N. E.
14	759,68	— 2,2		759,22	+ 1,1		758,69	+ 1,6		759,23	— 0,8		+ 2,0	— 2,9	Beau...............	N.
15	759,45	— 0,5		759,30	+ 2,9		758,73	+ 4,2		760,00	0,0		+ 4,8	— 4,8	Beau...............	N.
16	761,15	+ 1,9		762,23	+ 2,3		762,77	+ 3,3		764,37	— 1,6		+ 3,9	— 1,8	Pluie..............	S.
17	763,69	— 1,1		762,97	+ 1,6		761,84	+ 2,2		761,76	— 0,7		+ 3,7	— 3,5	Couvert	S.
18	758,29	— 1,6		757,27	+ 0,3		755,58	+ 2,0		753,85	— 0,4		+ 3,2	— 3,7	Couvert............	S. S. E.
19	749,38	+ 4,5		748,33	+ 7,4		746,07	+ 8,0		747,20	+ 4,5		+ 8,8	— 0,5	Pluie..............	S. S. O. fort.
20	753,23	+ 2,6		753,61	+ 4,0		753,74	+ 4,1		755,29	— 1,0		+ 4,8	+ 0,9	Nuageux............	O. N. O.
21	748,13	+ 0,9		744,97	+ 1,3		742,34	+ 2,6		740,32	+ 7,1		+ 7,7	— 2,9	Neige	S. S. E.
22	739,10	+ 4,9		739,17	+ 6,1		739,66	+ 6,1		744,71	— 0,1		+ 8,0	+ 4,3	Pluie par moments....	S. O.
23	756,63	+ 0,5		756,55	+ 2,4		754,84	+ 2,9		747,60	0,0		+ 3,5	— 2,7	Beau...............	S. S. O.
24	738,78	+ 9,6		739,01	+ 9,2		740,48	+ 7,7		748,53	+ 5,9		+11,8	+ 2,5	Pluie continuelle.....	O.
25	751,22	+ 8,6		750,33	+10,0		747,24	+10,5		740,50	+ 9,9		+11,5	+ 3,0	Couvert	O. fort.
26	732,58	+ 6,5		730,62	+ 6,9		730,00	+ 7,7		731,59	+ 5,2		+10,1	+ 6,5	Couvert............	S. O.
27	739,20	+ 0,8		740,59	+ 0,2		741,69	+ 1,2		745,90	— 0,8		+ 2,1	+ 0,2	Couvert............	N.
28	750,65	+ 3,8		751,21	+ 6,5		751,48	+ 7,3		752,28	+ 3,4		+ 7,8	— 0,7	Couvert............	N. N. O.
29	750,66	+ 7,2		750,91	+ 8,6		750,62	+ 8,6		748,90	+ 6,5		+ 9,9	+ 2,0	Couvert............	O. N. O.
1	747,11	+ 1,3		746,83	+ 2,9		746,44	+ 3,4		746,34	+ 1,5		+ 4,4	+ 0,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,08	+ 0,2		756,95	+ 2,0		756,32	+ 2,9		757,16	— 1,1		+ 3,7	— 1,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,872
3	745,22	+ 4,7		744,82	+ 5,7		744,26	+ 6,1		744,48	+ 4,2		+ 8,0	+ 1,3	... Moy. du 21 au 29	Terr. 5.486
	749,96	+ 2,0		749,70	+ 3,5		749,17	+ 4,0		749,49	+ 1,8		+ 5,3	— 0,2	... Moyenne du mois.......	+ 2,6

SUR L'EMPLOI DE LA LUMIÈRE POLARISÉE POUR ÉTUDIER DIVERSES QUESTIONS DE MÉCANIQUE CHIMIQUE;

PAR M. BIOT.

SECTION TROISIÈME (*).

Sur le pouvoir de l'acide tartrique pour impressionner l'eau et plusieurs autres corps mis en sa présence à l'état de liquidité.

48. Je considère une solution aqueuse d'acide tartrique, dans laquelle P représente le poids de l'acide, E celui de l'eau qu'on y associe. Pour rendre sa définition indépendante des unités de poids qui expriment P et E, je fais

$$\varepsilon = \frac{P}{P+E}, \qquad e = \frac{E}{P+E},$$

d'où

$$\varepsilon + e = 1;$$

ε sera la proportion pondérale d'acide, e la proportion pondérale d'eau contenue dans chaque unité de poids de la solution. Je fais, en outre, pour abréger,

$$[\alpha] = \frac{\alpha(P+E)}{Pl\delta} = \frac{\alpha}{P\varepsilon\delta},$$

α désignant la déviation observée à travers un verre rouge, qui ne laisse passer que des rayons rouges sensiblement homogènes. $[\alpha]$ sera la fonction caractéristique, déterminable par l'observation, dont nous avons assigné, dans le § 27, les rapports éventuels, avec les divers états possibles des groupes chimiques actifs qui constituent le système considéré. Or, dans le travail inséré au tome XV des *Mém.*

(*) Voyez les cahiers de Janvier, Février et Mars.

de l'Acad. des Sciences, j'ai établi, par des expériences nombreuses, que si l'on forme une série de systèmes pareils, dans lesquels ε et e varient par tous les degrés compatibles avec l'état de liquidité, et qu'on observe l'action de tous ces systèmes sur la lumière polarisée, *à une même température*, les valeurs de $[\alpha]$ présentent une marche de variation continue, régulière, qui s'exprime avec toute la précision des observations mêmes, par une fonction rectiligne de la forme

$$[\alpha] = (A) + (B)e,$$

(A) et (B) étant deux coefficients numériques indépendants de e et de ε. Le coefficient (A) varie continûment avec la température; il croît à mesure qu'elle s'élève, et décroît quand elle s'abaisse. Sa valeur devient nulle vers la température de 23° centésimaux, et elle reste positive au-dessus de ce terme, négative au-dessous. Le coefficient (B), au contraire, m'a paru indépendant de la température; et en évaluant $[\alpha]$ pour une épaisseur de 100 millimètres, je l'ai trouvé égal à 14°,3154, relativement au rayon rouge. L'ensemble des expériences, d'où ces déterminations ont été déduites, embrasse l'intervalle de température compris entre — 5° et + 26°. Après les avoir décrites en détail dans le Mémoire cité plus haut, je les ai reprises et résumées dans un travail suivant, inséré au tome XVI des *Mémoires de l'Académie*, où elles sont confirmées par de nouvelles applications. Quoique la loi rectiligne des variations de $[\alpha]$ n'ait pu être immédiatement constatée que pour le rayon rouge, j'ai montré, par des épreuves diverses, qu'elle doit s'étendre aux autres rayons simples, avec des valeurs différentes des coefficients (A) et (B); d'où résulte la spécialité de teintes que ces solutions produisent dans les images formées par le prisme analyseur, quand le faisceau polarisé qu'on y transmet est composée de lumière blanche.

49. D'après ce qui a été établi généralement dans la Section première, § 27, la fonction désignée ici par $[\alpha]$ est celle dont la

variabilité, ou la constance, caractérise l'état de combinaison, ou de non-combinaison, de la substance active avec le liquide inactif où on l'a introduite. Puisqu'elle se trouve ici variable pour les diverses proportions d'eau dans lesquelles l'acide est dissous, c'est une preuve certaine qu'il y est combiné et non pas à l'état de simple mélange. Cette conséquence est, en effet, confirmée par le mode de variation des densités des solutions tartriques formées ainsi successivement avec des proportions d'eau diverses, comme on l'a vu § 46. D'après ce même § 27 déjà cité, les divers systèmes de combinaisons simples ou complexes, qui peuvent le plus vraisemblablement s'opérer dans des cas pareils entre les deux corps mis en présence, donnent lieu à certaines formes de variabilité de la fonction [α] que nous avons définies alors. Il devient donc nécessaire d'établir avec précision, dans tous ses détails, celle qu'elle affecte dans le cas actuel, pour reconnaître à laquelle de ces formes on doit la rapporter et en conclure le système de combinaison qui se trouve produit.

50. Je n'ai pas pu maintenir, sans précipitation, les solutions tartriques dans les conditions réunies d'une température assez basse, jointe à une proportion d'eau assez faible, pour y observer immédiatement le pouvoir rotatoire [α] devenu négatif par la prédominance du coefficient (A) sur le terme (B)e. Mais, guidé par les indications précédentes, j'ai réalisé un effet analogue, en introduisant dans ces solutions l'acide sulfurique qui, par son affinité pour l'eau, la rendait moins libre, sans mettre un obstacle absolu à l'état de liquidité. Car, dans une expérience faite ainsi à la température de + 14° centésimaux, je suis parvenu à rendre presque nulle la déviation vers la droite des rayons rouges, et à faire passer à gauche celle des rayons violets; de sorte que je ne puis douter que les déviations de tous les rayons, dans un tel système, ne fussent devenues pareillement négatives si on l'avait observé à des températures plus basses.

J'ai
tion
com
des
que
pour
son
elle
cor
par
en
qu
ta
fo
qu
la
p
n
c

sez considérable, ainsi qu'on le verra tout à l'heure, cet
] extrême est toujours bien moindre que l'ordonnée
ymptotique $[\alpha] = A + B$, et même que l'ordonnée du
mmet S, $[\alpha] = A + B - \sqrt{BC}$. De sorte que l'hyperbole
eut seulement être réalisée dans une très-petite portion
le son cours géométrique, depuis le point D jusque fort au-
lessous du sommet S; et c'est pourquoi on peut à peine la
listinguer d'une ligne droite dans cette petite longueur
d'arc.

J'expliquerai à la fin de ce Mémoire la marche de calcul la plus commode à suivre pour plier cette loi hyperbolique aux observations, et en déduire les valeurs numériques des coefficients A, B, C. Ici, afin de ne pas interrompre les raisonnements, je supposerai au besoin cette détermination effectuée, et je me bornerai à rapporter les évaluations qui en résultent, dans les cas que j'emploierai comme exemples.

53. Mais avant de passer à ces applications particulières, il convient d'examiner, par prévision analytique, à quelles conditions une telle hyperbole pourra se substituer, comme expression des expériences, à la forme rectiligne qui les reproduisait déjà si approximativement; c'est-à-dire qu'il faut caractériser généralement les relations de grandeur et de signe que les valeurs des coefficients A, B, C devront avoir entre elles pour opérer l'équivalence que nous en attendons. Car si ces prévisions se réalisent quand on les aura pliées aux observations, l'équivalence dont il s'agit en deviendra bien plus sûrement admissible que si l'on pouvait l'attribuer à un accident de nombres.

D'abord, si nous appliquons l'hyperbole à des températures assez basses pour que le coefficient (A) de la droite s'y soit trouvé négatif, il faudra que le coefficient A se présente aussi avec le même signe que (A), et, en outre, avec une valeur égale ou peu différente. Car les deux lois coïncident analytiquement lorsque e est nul : de sorte qu'elles devraient donner identiquement, pour ce cas, la même valeur de $[\alpha]$ si les

loi hyperbolique, exprimée sous la forme suivante :

$$[\alpha] = A + \frac{Be}{e + C},$$

A, B, C étant trois coefficients constants pour toutes les observations faites à une même température, quelle que soit la proportion pondérale d'eau désignée par e. Le lieu géométrique des e et des $[\alpha]$ devient alors une hyperbole équilatère, ayant ses asymptotes respectivement parallèles aux axes des coordonnées rectangulaires e, $[\alpha]$, et dont la disposition générale est représentée dans la *fig.* 2, pour le cas où le coefficient A serait négatif, afin de l'assimiler au cas analogue que nous avions supposé dans la construction du lieu rectiligne. Le centre C de cette hyperbole est placé au point dont l'abscisse algébrique OX serait $e = - C$, et l'ordonnée CX, $[\alpha] = A + B$. Son sommet S répond à l'abscisse OH, où $e = - C + \sqrt{BC}$; et il a pour ordonnée HS, ou $[\alpha] = A + B - \sqrt{BC}$. Le point D, pris sur son périmètre, pour l'abscisse $e = 0$, répond au cas où le système ne contiendrait pas du tout d'eau associée à l'acide, ce qui donne $[\alpha] = A$; et on l'a construite, comme la droite de la *fig.* 1, pour le cas où le coefficient A serait négatif. C'est donc à partir de ce point D que la relation hyperbolique commencerait tout au plus à être réalisable par l'expérience, et seulement pour des valeurs positives de e. Encore, son application *physique* ne s'étend-elle pas indéfiniment à toutes ces valeurs, parce que, d'après la nature du problème, e représentant la proportion pondérale de l'eau associée à l'acide, elle doit toujours rester moindre que l'unité, qui est sa limite extrême. L'ordonnée $[\alpha] = A + \frac{B}{1 + C}$, qui répond à l'abscisse $e = 1$, exprime donc la plus grande valeur *physique* que $[\alpha]$ pourrait idéalement atteindre ; et comme le coefficient C a toujours une valeur numérique positive

assez considérable, ainsi qu'on le verra tout à l'heure, cet $[\alpha]$ extrême est toujours bien moindre que l'ordonnée asymptotique $[\alpha] = A + B$, et même que l'ordonnée du sommet S, $[\alpha] = A + B - \sqrt{BC}$. De sorte que l'hyperbole peut seulement être réalisée dans une très-petite portion de son cours géométrique, depuis le point D jusque fort au-dessous du sommet S ; et c'est pourquoi on peut à peine la distinguer d'une ligne droite dans cette petite longueur d'arc.

J'expliquerai à la fin de ce Mémoire la marche de calcul la plus commode à suivre pour plier cette loi hyperbolique aux observations, et en déduire les valeurs numériques des coefficients A, B, C. Ici, afin de ne pas interrompre les raisonnements, je supposerai au besoin cette détermination effectuée, et je me bornerai à rapporter les évaluations qui en résultent, dans les cas que j'emploierai comme exemples.

53. Mais avant de passer à ces applications particulières, il convient d'examiner, par prévision analytique, à quelles conditions une telle hyperbole pourra se substituer, comme expression des expériences, à la forme rectiligne qui les reproduisait déjà si approximativement ; c'est-à-dire qu'il faut caractériser généralement les relations de grandeur et de signe que les valeurs des coefficients A, B, C devront avoir entre elles pour opérer l'équivalence que nous en attendons. Car si ces prévisions se réalisent quand on les aura pliées aux observations, l'équivalence dont il s'agit en deviendra bien plus sûrement admissible que si l'on pouvait l'attribuer à un accident de nombres.

D'abord, si nous appliquons l'hyperbole à des températures assez basses pour que le coefficient (A) de la droite s'y soit trouvé négatif, il faudra que le coefficient A se présente aussi avec le même signe que (A), et, en outre, avec une valeur égale ou peu différente. Car les deux lois coïncident analytiquement lorsque e est nul : de sorte qu'elles devraient donner identiquement, pour ce cas, la même valeur de $[\alpha]$ si les

observations étaient absolument rigoureuses. Conséquemment, les deux coefficients A et (A) ne devront différer l'un de l'autre, pour le signe et pour la valeur, que dans les limites d'erreur des résultats qu'on emploie à leur détermination, à cause de la manière différente dont ces résultats y concourent.

Secondement : je dis que le coefficient C devra être un nombre assez considérable, et tel que le rapport $\frac{B}{C}$ diffère très-peu du coefficient primitif (B), tant pour son signe que pour sa valeur absolue. Car si cette condition se trouve remplie, comme e est toujours une fraction moindre que 1 dans les applications physiques, le facteur $\frac{B}{e+C}$, quoique analytiquement variable, aura toujours des valeurs presque constantes dans les cas particuliers d'expérience auxquels on l'appliquera, ce qui, joint au caractère essentiellement fractionnaire de e, donnera toujours un produit $\frac{Be}{e+C}$, à très-peu près proportionnel, ou même sensiblement proportionnel à e, comme le présentait l'approximation rectiligne.

54. Maintenant, pour montrer avec quelle justesse toutes ces prévisions se réalisent, je choisis une série de quinze expériences publiées dans le tome XV des *Mémoires de l'Académie*, page 208 : elle comprend les observations d'autant de solutions tartriques diverses, où les proportions pondérales de l'eau ont varié depuis $e = 0,40399$ jusqu'à $e = 0,95083$. La température moyenne à laquelle toutes ces solutions ont été observées était $+ 12^\circ,68$, avec de très-petites variations autour de ce terme, comme on peut le voir page 205, où la température propre de chaque observation a été consignée. Toutes les valeurs ainsi obtenues pour $[\alpha]$ ont été liées par la forme rectiligne

$$[\alpha] = (A) + (B)\, e,$$

et, en déterminant les coefficients (A), (B), par la condition

de satisfaire aux deux seules observations extrêmes, j'ai trouvé

$$(A) = 1,17987; \quad (B) = +14,3154;$$

ce qui donne conséquemment pour une valeur de e quelconque,

$$[\alpha] = -1,17987 + 14,3154.e.$$

Alors, en calculant les valeurs de $[\alpha]$ par cette formule, d'après la valeur de e propre à chaque expérience, et les comparant aux valeurs observées, l'accord a été tel, que je ne pouvais répondre des petites différences qui y sont survenues occasionnellement, comme on peut le voir à la page 208 déjà citée.

55. A présent, pour soumettre ces mêmes résultats à la relation hyperbolique, je prends d'abord les deux mêmes données extrêmes; et, comme il faut leur en adjoindre une troisième, puisque nous avons trois coefficients à déterminer, j'ai choisi pour cela une moyenne entre les valeurs simultanément observées de $[\alpha]$ et de e, qui correspondaient au milieu de la série entière, lesquelles n'étaient pas entrées dans le calcul primitif des coefficients (A), (B) de la relation rectiligne. En opérant ainsi, j'ai trouvé

$$A = -1,55526; \quad B = +226,3727; \quad C = +14,4455,$$

et par suite

$$\frac{B}{C} = +15,67075; \qquad \frac{1}{C} = 0,069225;$$

de là on tire généralement

$$[\alpha] = -1,55526 + \frac{226,3727\, e}{e + 14,44555},$$

ou encore

$$[\alpha] = -1,55526 + \frac{15,67075\, e}{1 + e.0,069225}.$$

Tous les rapports que nous avions prévus entre les coeffi-

J'ai obtenu cette complète inversion en ajoutant aux solutions tartriques de fortes doses de solutions potassiques, comme aussi en dissolvant dans de très-petites quantités d'eau des tartrates aluminiques convenablement préparés. Mais quoique la tendance de l'acide tartrique à intervertir son pouvoir quand on le prive d'eau, ou quand on la soustrait à son affinité, soit évidente dans ces derniers phénomènes, elle s'y complique par l'union qu'il contracte avec les autres corps mis en sa présence; de sorte que l'inversion, même partielle, opérée par l'intervention de l'acide sulfurique, en donne une meilleure démonstration.

51. D'après la valeur moyenne et constante $+14,3154$ que l'on trouve au coefficient (B) dans les solutions d'acide tartrique purement aqueuses, la droite qui exprime les $[\alpha]$ forme avec l'axe des abscisses e un angle de $86^\circ\,0'\,15''$, en sorte qu'elle lui est presque perpendiculaire. C'est pourquoi dans la *fig.* 1, *Pl. IV*, où l'on s'est proposé de la représenter pour une température à laquelle le coefficient (A) serait négatif, il a fallu la tracer sous une inclinaison idéale beaucoup moindre que la réelle, pour qu'elle se distinguât sensiblement de l'axe des $[\alpha]$. Cette altération est sans inconvénient dans une représentation graphique qui est purement conventionnelle, puisque cela revient à construire les e et les $[\alpha]$ sur une échelle différente de longueurs; mais la circonstance qui la nécessite décèle une particularité physique qu'il est très-essentiel d'examiner. Aux températures moyennes où l'on effectue habituellement ces expériences, on ne peut guère obtenir des solutions tartriques stables, c'est-à-dire qui persistent à l'état de liquidité, si l'on y emploie des proportions d'eau e moindres que 0,4; et l'on ne peut pas non plus y supposer e devenu, par dilution, plus grand que 1, puisqu'à cette dernière limite la proportion correspondante $1-e$ d'acide devrait être nulle ou infiniment petite; ce qui ne permettrait d'apercevoir les déviations qu'à travers des tubes d'une longueur infinie. C'est

pourquoi on est forcé de restreindre la dilution à des valeurs de e notablement moindres que 1, pour éviter les tubes trop longs. Mais, heureusement, vers cette seconde limite de e, les valeurs de $[\alpha]$ n'éprouvent plus que des changements si faibles, qu'on voit bien qu'elles tendent vers un terme constant et peu éloigné. J'ai conduit ainsi les observations jusqu'à $e = 0,95$, en voyant toujours se maintenir la forme rectiligne de $[\alpha]$. Or, quand les phénomènes physiques nous présentent des lois de simple proportionnalité, relativement aux valeurs d'un de leurs éléments, dont les phases de variation observables sont comprises entre des limites si peu étendues, on doit toujours soupçonner que cette proportionnalité exprime seulement le premier terme du développement des lois complètes; de sorte que la ligne droite qui la représente n'est réellement que la tangente initiale de la courbe qui exprime ces lois. Mais quoique l'un et l'autre mode de construction soient alors équivalents pour la représentation numérique des résultats observables, ils sont très-loin de l'être pour la recherche et la fixation des analogies physiques qu'il importe tant d'établir entre les phénomènes où elles existent. Car la simple proportionnalité qui suffit comme approximation pour quelques-uns d'entre eux, ferait évidemment méconnaître ces analogies, si on la supposait rigoureuse.

52. La nécessité d'appliquer ces considérations aux solutions tartriques me devint manifeste, lorsque, dans un travail postérieur, je suivis les propriétés variées qu'elles présentent dans leurs combinaisons avec d'autres corps, particulièrement avec l'acide borique; et j'indiquai alors la loi curviligne qu'il me paraissait convenable de substituer à la simple proportionnalité. (*Mém. de l'Académie*, t. XVI, p. 259.) Je vais établir ici cette généralisation.

Elle consiste à remplacer la loi rectiligne des $[\alpha]$ par une

loi hyperbolique, exprimée sous la forme suivante :

$$[\alpha] = A + \frac{Be}{e + C},$$

A, B, C étant trois coefficients constants pour toutes les observations faites à une même température, quelle que soit la proportion pondérale d'eau désignée par e. Le lieu géométrique des e et des $[\alpha]$ devient alors une hyperbole équilatère, ayant ses asymptotes respectivement parallèles aux axes des coordonnées rectangulaires e, $[\alpha]$, et dont la disposition générale est représentée dans la *fig.* 2, pour le cas où le coefficient A serait négatif, afin de l'assimiler au cas analogue que nous avions supposé dans la construction du lieu rectiligne. Le centre C de cette hyperbole est placé au point dont l'abscisse algébrique OX serait $e = -C$, et l'ordonnée CX, $[\alpha] = A + B$. Son sommet S répond à l'abscisse OH, où $e = -C + \sqrt{BC}$; et il a pour ordonnée HS, ou $[\alpha] = A + B - \sqrt{BC}$. Le point D, pris sur son périmètre, pour l'abscisse $e = 0$, répond au cas où le système ne contiendrait pas du tout d'eau associée à l'acide, ce qui donne $[\alpha] = A$; et on l'a construite, comme la droite de la *fig.* 1, pour le cas où le coefficient A serait négatif. C'est donc à partir de ce point D que la relation hyperbolique commencerait tout au plus à être réalisable par l'expérience, et seulement pour des valeurs positives de e. Encore, son application *physique* ne s'étend-elle pas indéfiniment à toutes ces valeurs, parce que, d'après la nature du problème, e représentant la proportion pondérale de l'eau associée à l'acide, elle doit toujours rester moindre que l'unité, qui est sa limite extrême. L'ordonnée $[\alpha] = A + \frac{B}{1 + C}$, qui répond à l'abscisse $e = 1$, exprime donc la plus grande valeur *physique* que $[\alpha]$ pourrait idéalement atteindre ; et comme le coefficient C a toujours une valeur numérique positive

assez considérable, ainsi qu'on le verra tout à l'heure, cet $[\alpha]$ extrême est toujours bien moindre que l'ordonnée asymptotique $[\alpha] = A + B$, et même que l'ordonnée du sommet S, $[\alpha] = A + B - \sqrt{BC}$. De sorte que l'hyperbole peut seulement être réalisée dans une très-petite portion de son cours géométrique, depuis le point D jusque fort au-dessous du sommet S; et c'est pourquoi on peut à peine la distinguer d'une ligne droite dans cette petite longueur d'arc.

J'expliquerai à la fin de ce Mémoire la marche de calcul la plus commode à suivre pour plier cette loi hyperbolique aux observations, et en déduire les valeurs numériques des coefficients A, B, C. Ici, afin de ne pas interrompre les raisonnements, je supposerai au besoin cette détermination effectuée, et je me bornerai à rapporter les évaluations qui en résultent, dans les cas que j'emploierai comme exemples.

53. Mais avant de passer à ces applications particulières, il convient d'examiner, par prévision analytique, à quelles conditions une telle hyperbole pourra se substituer, comme expression des expériences, à la forme rectiligne qui les reproduisait déjà si approximativement; c'est-à-dire qu'il faut caractériser généralement les relations de grandeur et de signe que les valeurs des coefficients A, B, C devront avoir entre elles pour opérer l'équivalence que nous en attendons. Car si ces prévisions se réalisent quand on les aura pliées aux observations, l'équivalence dont il s'agit en deviendra bien plus sûrement admissible que si l'on pouvait l'attribuer à un accident de nombres.

D'abord, si nous appliquons l'hyperbole à des températures assez basses pour que le coefficient (A) de la droite s'y soit trouvé négatif, il faudra que le coefficient A se présente aussi avec le même signe que (A), et, en outre, avec une valeur égale ou peu différente. Car les deux lois coïncident analytiquement lorsque e est nul : de sorte qu'elles devraient donner identiquement, pour ce cas, la même valeur de $[\alpha]$ si les

observations étaient absolument rigoureuses. Conséquemment, les deux coefficients A et (A) ne devront différer l'un de l'autre, pour le signe et pour la valeur, que dans les limites d'erreur des résultats qu'on emploie à leur détermination, à cause de la manière différente dont ces résultats y concourent.

Secondement: je dis que le coefficient C devra être un nombre assez considérable, et tel que le rapport $\frac{B}{C}$ diffère très-peu du coefficient primitif (B), tant pour son signe que pour sa valeur absolue. Car si cette condition se trouve remplie, comme e est toujours une fraction moindre que 1 dans les applications physiques, le facteur $\frac{B}{e+C}$, quoique analytiquement variable, aura toujours des valeurs presque constantes dans les cas particuliers d'expérience auxquels on l'appliquera, ce qui, joint au caractère essentiellement fractionnaire de e, donnera toujours un produit $\frac{Be}{e+C}$, à très-peu près proportionnel, ou même sensiblement proportionnel à e, comme le présentait l'approximation rectiligne.

54. Maintenant, pour montrer avec quelle justesse toutes ces prévisions se réalisent, je choisis une série de quinze expériences publiées dans le tome XV des *Mémoires de l'Académie*, page 208 : elle comprend les observations d'autant de solutions tartriques diverses, où les proportions pondérales de l'eau ont varié depuis $e = 0,40399$ jusqu'à $e = 0,95083$. La température moyenne à laquelle toutes ces solutions ont été observées était $+ 12^{\circ},68$, avec de très-petites variations autour de ce terme, comme on peut le voir page 205, où la température propre de chaque observation a été consignée. Toutes les valeurs ainsi obtenues pour $[\alpha]$ ont été liées par la forme rectiligne

$$[\alpha] = (A) + (B)\,e,$$

et, en déterminant les coefficients (A), (B), par la condition

de satisfaire aux deux seules observations extrêmes, j'ai trouvé

$$(A) = 1,17987; \quad (B) = + 14,3154;$$

ce qui donne conséquemment pour une valeur de e quelconque,

$$[\alpha] = - 1,17987 + 14,3154 . e.$$

Alors, en calculant les valeurs de $[\alpha]$ par cette formule, d'après la valeur de e propre à chaque expérience, et les comparant aux valeurs observées, l'accord a été tel, que je ne pouvais répondre des petites différences qui y sont survenues occasionnellement, comme on peut le voir à la page 208 déjà citée.

55. A présent, pour soumettre ces mêmes résultats à la relation hyperbolique, je prends d'abord les deux mêmes données extrêmes; et, comme il faut leur en adjoindre une troisième, puisque nous avons trois coefficients à déterminer, j'ai choisi pour cela une moyenne entre les valeurs simultanément observées de $[\alpha]$ et de e, qui correspondaient au milieu de la série entière, lesquelles n'étaient pas entrées dans le calcul primitif des coefficients (A), (B) de la relation rectiligne. En opérant ainsi, j'ai trouvé

$$A = - 1,55526; \quad B = + 226,3727; \quad C = + 14,4455,$$

et par suite

$$\frac{B}{C} = + 15,67075; \qquad \frac{1}{C} = 0,069225;$$

de là on tire généralement

$$[\alpha] = - 1,55526 + \frac{226,3727\, e}{e + 14,44555},$$

ou encore

$$[\alpha] = - 1,55526 + \frac{15,67075\, e}{1 + e . 0,069225}.$$

Tous les rapports que nous avions prévus entre les coeffi-

cients numériques A, B, C, se trouvent ici minutieusement réalisés, tant pour leurs signes que pour leurs grandeurs relatives. Car, d'abord l'excès de A sur (A) est seulement 0,37539 : donc, [α] étant ici exprimé en degrés dans les deux lois, il en résulterait seulement une différence de 22′31″ sur son évaluation en degrés, pour le cas de e nul, si l'on pouvait la réaliser expérimentalement; et cette déduction, qui est la plus éloignée des données déterminatrices, ne pourrait s'obtenir dans cette limite de certitude que par des observations réitérées. L'autre évaluation extrême de [α] correspondante à $e=1$, présente encore plus de concordance, comme moins distante de ces mêmes données; car elle se trouve être $+13°,1355$ par la loi rectiligne, et $+13°,10024$ par l'hyperbole, ce qui n'offre pas une différence physiquement appréciable. L'accord des valeurs de [α] intermédiaires est rendu évident si l'on considère leur expression hyperbolique sous sa seconde forme. Car, à la vérité, le coefficient de e, 15°,67075, y surpasse quelque peu son analogue de la relation rectiligne qui est seulement 14°,3154. Mais ce dernier se trouve seulement divisé par l'unité dans l'expression rectiligne de [α], tandis que son correspondant de l'hyperbole l'est par $1+e.0,069225$, nombre toujours un peu supérieur à 1; et c'est ce qui produit l'exacte concordance des deux valeurs de [α] à leur limite extrême, où $e=1$. On peut donc légitimement considérer ces deux expressions générales du phénomène comme étant également admissibles, et numériquement équivalentes dans les limites d'incertitude que les observations comportent : mais la loi hyperbolique est physiquement préférable, parce qu'elle est moins restreinte. Et si d'autres phénomènes de combinaison analogues, à ceux-là, mais plus étendus ou plus énergiques, la reproduisent ultérieurement avec des caractères curvilignes indubitables, comme en effet nous le verrons plus loin, il y aura la plus forte présomption que c'est encore elle qui se réalise actuellement, quoique d'une manière moins évidente, dans

les combinaisons successives, mais moins intimes, de l'acide tartrique avec l'eau.

56. Ayant ainsi établi démonstrativement ces deux modes équivalents de variation de la fonction [α] que nos expériences réalisent, comparons-les aux diverses formes que cette fonction peut prendre dans les systèmes composés d'une substance active et d'un liquide inactif, formes que nous avons énumérées et caractérisées dans le § 27 pour tous les états physiques supposables de pareils systèmes. D'abord, le seul fait de la variation continue de [α] pour des valeurs quelconques de e, c'est-à-dire pour des proportions d'eau quelconques, nous montre que, quelle que soit la dose de ce liquide, l'acide n'en est jamais complétement saturé ou sursaturé, de manière à former avec lui des groupes fixes qu'une addition ultérieure d'eau ne modifierait plus. C'est aussi ce que nous avions reconnu dans le § 46, en discutant le mode de variation des densités que présentent les systèmes mixtes ainsi formés. Considérant donc l'état de non-saturation doublement manifesté par ces épreuves, je dis que le mode de variation de la fonction [α], réalisé ici par l'expérience, exclut la supposition du partage de la substance active en deux portions, dont l'une serait complétement saturée, et l'autre resterait libre. Car, dans ce cas, le deuxième de ceux que nous avons énumérés § 27, comme appartenant à la phase générale de non-saturation, nous avons établi que la fonction [α] devait varier comme l'ordonnée d'une ligne droite dont le rapport $\frac{E}{P}$ serait l'abscisse. Or, un tel mode de variabilité est incompatible avec le mode de variation réel que nous venons de constater par l'observation.

57. Pour démontrer ce fait, il suffira d'employer la plus simple des expressions équivalentes que nous avons obtenues de [α], c'est-à-dire la rectiligne, l'hyperbolique conduisant exactement à la même conséquence, comme on s'en assu-

rera aisément. Prenant donc l'expression simple

$$[\alpha] = (A) + (B)\,e,$$

on voit que l'abscisse de la droite réelle est e ou $\frac{E}{P+E}$, au lieu de $\frac{E}{P}$, résultat très-différent. Pour montrer l'incompatibilité de ces deux formes dans les conditions d'exactitude que les expériences comportent, faisons

$$\frac{E}{P} = x,$$

d'où

$$E = Px,$$

nous en déduirons

$$e = \frac{E}{P+E} = \frac{x}{x+1}, \quad \varepsilon = \frac{P}{P+E} = \frac{1}{x+1};$$

alors, en substituant cette expression de e dans l'expression rectiligne de $[\alpha]$ qui est donnée par l'expérience, il en résultera

$$[\alpha] = (A) + \frac{(B)\,x}{x+1},$$

où l'on aura

$$(A) = -1{,}17987; \qquad (B) = +14{,}3154.$$

Maintenant, si l'on veut prendre x ou $\frac{E}{P}$ pour abscisse, on voit que $[\alpha]$ sera l'ordonnée, non pas d'une droite, mais d'une hyperbole équilatère, ayant ses asymptotes parallèles aux axes des coordonnées rectangulaires $[\alpha]$ et x, comme le représente la *fig.* 3, où la lettre O désigne l'origine commune de ces coordonnées. Le centre C de cette hyperbole est placé au point dont l'abscisse OX est $x = -1$, et l'ordonnée CX, $[\alpha] = (A) + (B)$. Son sommet S, conséquemment sa portion la plus courbe, répond à l'abscisse OH dont la valeur est $x = -1 + \sqrt{(B)}$, ce qui donne, pour l'ordonnée HS,

$[\alpha] = (A) + (B) - \sqrt{(B)}$. On a donc à ce sommet $x + 1 = \sqrt{(B)}$, conséquemment $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{(B)}}$, ce qui détermine la proportion pondérale d'acide qui y correspond, laquelle n'étant fonction que du seul coefficient (B), se trouve, comme lui, indépendante de la température. En remplaçant (B) par le nombre 14,3154, qui est sa valeur dans l'expression rectiligne de $[\alpha]$, calculée pour 100 millimètres, on en tire $\varepsilon = 0,2643$, valeur expérimentalement réalisable. C'est pourquoi, ayant adopté ce choix de longueur pour exprimer $[\alpha]$ relativement au rayon rouge que j'ai pris comme type, j'ai multiplié les expériences entre les valeurs de ε, 0,20 et 0,34, afin de constater la courbure de l'hyperbole avec toute certitude. En effet, les valeurs de $[\alpha]$ obtenues dans cet intervalle étant construites graphiquement, manifestent cette courbure d'une manière si prononcée, qu'il est impossible de la méconnaître. Et la marche des valeurs numériques de $[\alpha]$ constate encore ce résultat avec plus de rigueur; car, s'accordant avec la relation rectiligne dont e ou $\frac{E}{P+E}$ est l'abscisse avec une exactitude égale à celles des observations mêmes, elles se montrent conséquemment incompatibles avec une relation pareille où l'abscisse serait $\frac{E}{P}$. La continuité non interrompue de leurs variations, conformément à la loi rectiligne ou hyperbolique dont l'abscisse est e ou $\frac{E}{P+E}$, ne les rend pas moins incompatibles avec la supposition plus complexe qui les transporterait successivement, par intermittences brusques, sur diverses droites ayant pour abscisses $\frac{E}{P}$, comme dans le troisième cas possible de la phase de non-saturation, que nous avons discutée dans le § 27.

58. Puis donc que, parmi les trois modes de constitution

mécaniquement supposables des solutions non saturées que nous avons établis alors, il y en a deux que nous reconnaissons incompatibles avec la loi de variation assignée à la fonction $[\alpha]$ par l'expérience, en ce qu'ils supposent que toute la masse de l'acide, ou une portion de cette masse, formerait avec l'eau des groupes fixes qu'une addition ultérieure de ce liquide ne modifie plus, il faut bien, à l'exclusion de ceux-là, admettre le troisième qui les complète, lequel consiste en ce que l'acide forme, avec l'eau mise en sa présence, des groupes perpétuellement variables qui ne deviendraient fixes que par une addition d'eau infinie. Or, c'est là précisément la même conséquence à laquelle nous avons été conduits en discutant la loi physique continue, suivant laquelle les densités des solutions ici considérées sont modifiées, sans terme ni limite, par les nouvelles quantités d'eau qu'on y ajoute ultérieurement.

59. Ainsi, de ces deux ordres de faits, indépendants entre eux, il résulte également que, dans les systèmes liquides composés d'acide tartrique et d'eau en doses diverses, à une température constante, l'eau ne s'unit pas spécialement à certaines molécules de l'acide, en formant avec elles des groupes chimiques complets et saturés, mais se partage entre elles toutes uniformément, de manière à former des groupes toujours incomplets qui deviennent les éléments constituants actuels de la masse totale. L'action déviante spécifique de ces groupes est donc exprimée dans chaque solution par la fonction $\frac{\alpha}{l\delta}$, propre aux milieux de constitution uniforme, comme nous l'avons vu dans le premier cas de non-saturation du § 27 qui se trouve ici réalisé. Or, la loi physique et rectiligne

$$[\alpha] = (A) + (B)e,$$

qui représente les variations de la fonction $[\alpha]$, nous permet de calculer généralement celles de la fonction $\frac{\alpha}{l\delta}$. En effet,

puisque nous avons

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} \quad \text{et} \quad \varepsilon + e = 1,$$

il en résulte

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta(1-e)};$$

substituant donc cette expression de $[\alpha]$ dans le premier membre de notre équation rectiligne, et dégageant le rapport $\frac{\alpha}{l\delta}$, nous en conclurons

$$\frac{\alpha}{l\delta} = (A) + [(B) - (A)]e - (B)e^2,$$

relation dans laquelle e représente la proportion pondérale de l'eau associée à l'acide, comme précédemment. Quand $e = 0$, le second membre se réduit à (A), c'est-à-dire au pouvoir propre de l'acide sans addition d'eau, à la température où l'on opère. Quand $e = 1$, il devient nul, parce que la solution n'est que de l'eau pure. Il devient nul encore lorsque e est égal à $-\frac{(A)}{(B)}$; mais cette seconde valeur n'est physiquement réalisable que dans les températures inférieures à 23°, auxquelles (A) est négatif, parce que si (A) était positif elle supposerait que l'on enlève de l'eau à l'acide, au lieu de lui en ajouter. Entre ces limites extrêmes de e, les valeurs de $\frac{\alpha}{l\delta}$ sont les ordonnées d'une parabole du second degré dont e est l'abscisse, et qui est représentée, *fig.* 4, dans la supposition de (A) positif. L'axe SH de cette parabole est parallèle à la droite OY sur laquelle les ordonnées $\frac{\alpha}{l\delta}$ se comptent à partir de l'origine O; et il est distant de cette droite d'une quantité OH égale à $\frac{(B)-(A)}{2(B)}$. La proportion d'eau e égale à cette valeur est donc celle qui, pour chaque température, donne aux groupes d'eau et d'acide le

pouvoir rotatoire le plus énergique, dont l'expression est $\frac{[(A)+(B)]^2}{4(B)}$. Mais il est facile de voir que ce rapport ne répond pas à un nombre constant d'équivalents chimiques supposés invariables. Car la proportion d'eau qui le donne étant $\frac{(B)-(A)}{2(B)}$, la proportion d'acide correspondante est $\frac{(B)+(A)}{2(B)}$; et $\frac{(B)-(A)}{(B)+(A)}$ est le rapport pondérable de l'eau à l'acide. Or, les deux termes de ce rapport renferment le coefficient (A) qui varie avec la température, tandis que (B) ne varie pas sensiblement, du moins dans l'intervalle de températures que mes expériences ont embrassé. Il est donc évident que le rapport lui-même change de valeur quand la température change, de sorte que le maximum de pouvoir rotatoire des groupes répond à des proportions sans cesse différentes des deux principes combinés. Néanmoins, la forme même de la parabole reste invariable, pour le même rayon lumineux, à toute température, puisque son paramètre ne dépend que de (B). L'influence de l'intervention de l'eau sur le maximum de pouvoir moléculaire se lit aisément dans l'expression du rapport des éléments pondérables auquel ce maximum répond. Il ne faut pour cela que la mettre sous la forme suivante :

$$\frac{(B)-(A)}{(B)+(A)} = 1 - \frac{2(A)}{(B)+(A)}.$$

Admettons la constance de (B) à toute température, ainsi que la variabilité de (A) telle que nos expériences la donnent. Vers 23° centésimaux (A) devient nul, et le maximum de pouvoir des groupes moléculaires a lieu pour des poids égaux d'eau et d'acide. Au-dessus de 23°, (A) étant positif, la fraction annexée à l'unité devient négative : alors il faut moins d'eau que d'acide ; et si A croissait indéfiniment, le maximum répondrait à une proportion d'eau d'autant

moindre que la température s'élèverait davantage. Même, le rapport pondérable des deux éléments devant rester positif par la nature de la question physique, il atteindrait sa moindre valeur qui est d'être nulle, si (A) pouvait devenir égal à (B), auquel cas il ne faudrait pas ajouter du tout d'eau à l'acide; et à des températures plus hautes encore, toute addition d'eau affaiblirait l'action. Au-dessous de 23°, (A) devenant négatif, les circonstances seraient inverses : le maximum de pouvoir répondrait à une proportion plus grande d'eau que d'acide, et à une proportion d'autant plus grande que (A) croîtrait davantage dans ce sens. Enfin, si sa valeur négative pouvait devenir égale à la valeur constante et positive de (B), le maximum de pouvoir ne s'obtiendrait que par l'emploi d'une portion d'eau infinie.

60. Je n'ai pas cru inutile de développer ces détails, parce qu'en rendant sensibles toutes les variations de l'action générale que les solutions tartriques exercent sur la lumière polarisée, et les faisant toutes sortir d'une même formule qui en embrasse l'ensemble sans jamais se démentir, un accord si étendu comme si constant offre la preuve la plus convaincante de la justesse des indications que les caractères optiques fournissent, et assure ainsi les inductions qu'on en tire sur l'état moléculaire des systèmes dans lesquels de tels caractères peuvent s'observer. Pour les solutions tartriques en particulier, il en résulte avec évidence que *l'acide, en quelque faible proportion qu'il soit, impressionne toute la masse d'eau mise en sa présence,* puisqu'il imprime à *toute* cette masse un pouvoir rotatoire qu'elle ne possédait point par elle-même; ce que nous avions déjà été conduits à conclure en discutant la marche des densités des solutions ainsi formées. Or, une influence ainsi illimitée suppose nécessairement l'alternative d'une action exercée immédiatement à distance sensible, ou communiquée de proche en proche à toute distance avec une énergie décroissante, de même qu'un aimant naturel ou

qu'un barreau d'acier rendu magnétique communique son pouvoir au fer doux et non magnétique que l'on met en contact avec lui. Je laisse aux physiciens à décider lequel de ces deux modes est le plus vraisemblable.

Dans le Mémoire sur plusieurs points de mécanique chimique, que j'ai inséré au tome XVI de la Collection de l'Académie, j'ai exposé un grand nombre de faits qui conduisent à la même conclusion. Ils sont fondés sur les réactions complexes qui s'exercent dans des systèmes liquides où l'acide tartrique se trouve en présence de l'eau et d'autres corps alcalins ou terreux, sous l'influence de leurs mutuelles affinités. Je me borne à les rappeler, et je vais y ajouter ici de nouvelles épreuves du même genre qui ont pu être poussées beaucoup plus loin.

(*La fin au cahier prochain.*)

EXAMEN CRISTALLOGRAPHIQUE ET RÉUNION DU NÉOCTÈSE A LA SCORODITE ;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

L'arséniate de fer du Brésil examiné, il y a déjà plusieurs années, par M. Berzelius, offre une composition si différente de celle qu'on avait admise jusqu'ici pour la scorodite, d'après l'ancienne analyse de Ficinus, que M. Beudant avait cru devoir en faire une espèce à part sous le nom de *néoctèse* : les premiers échantillons de cette substance venus en Europe étaient d'ailleurs trop confusément cristallisés pour qu'on pût reconnaître la forme qu'elle affectait; mais au moyen de morceaux bien caractérisés, dont la plupart des collections de Paris se sont enrichies depuis quelques années, il m'a été facile de lever les doutes qui existaient à cet égard.

En cherchant à déterminer à quelle forme se rapportent les cristaux du Brésil, j'ai été naturellement conduit à les comparer avec la scorodite de plusieurs localités, et j'ai vu alors que la forme primitive et les diverses formes dérivées sont absolument les mêmes de part et d'autre.

Cette identité frappante dans la cristallisation de deux substances, dont les analyses de Ficinus et celle de M. Berzelius semblaient exiger la séparation, a engagé M. Damour à reprendre l'examen chimique du néoctèse et de quelques scorodites. On verra plus loin, par l'exposé de ses résultats très-voisins de celui auquel est parvenu M. Berzelius, mais qui prouvent l'inexactitude complète de l'analyse de Ficinus, que le néoctèse ne diffère en rien des scorodites de Saxe, de Cornouailles et de Limoges, à côté desquelles il doit désormais prendre place.

La variété du Brésil possède d'ailleurs tous les caractères physiques que l'on connaît à la scorodite; seulement ses cristaux sont plus gros et un peu moins transparents, leur couleur est celle du sulfate de fer, leur surface est quelquefois recouverte d'un enduit jaune brun d'hydroxyde de fer, mais on les en débarrasse facilement au moyen de la pointe d'un canif. Les faces g^3 sont le plus souvent striées verticalement, les autres sont unies et assez réfléchissantes.

Leur pesanteur spécifique a été trouvée de 3,18.

Celle de la scorodite est, d'après Mohr, égale à 3,162.

Les clivages sont toujours difficiles à obtenir, les plus nets se font parallèlement aux deux diagonales du prisme.

La cassure est inégale et vitreuse.

La forme primitive d'où l'on peut faire dériver d'une manière très-simple toutes les modifications des cristaux de scorodite, est un prisme rhomboïdal droit dans lequel l'incidence des faces latérales est de 98° 1′ 20″, et le rapport entre un côté de la base et la hauteur, à très-peu près celui des nombres 143 : 206.

Les faces latérales primitives *m* s'observent rarement sur

les cristaux du Brésil ; leur forme habituelle est représentée par la *fig.* 2, *Pl. V*. Quelquefois les faces g^3 prennent un très-grand développement, et les cristaux ont alors l'apparence d'un prisme rhomboïdal obtus d'environ 120 degrés, terminé par un pointement à quatre faces ; la *fig.* 2 bis, qui présente en avant la partie latérale de la *fig.* 2, offre cette disposition qu'on rencontre fréquemment aussi dans les cristaux de Vaulry, près Limoges.

Les *fig.* 3 et 4 appartiennent particulièrement aux cristaux de Cornouailles et de Saxe.

Le tableau suivant met en regard les incidences que j'ai observées, celles qui résultent de la position que j'ai assignée aux diverses faces secondaires sur ma forme primitive, et celles qu'ont données plusieurs minéralogistes.

Pour mesurer ces incidences, j'ai employé indistinctement des cristaux du Brésil, de Saxe, de Cornouailles et de Limoges, suivant la netteté des faces dont je cherchais l'inclinaison. Les angles correspondants que j'ai pu prendre exactement sur chaque variété ne m'ont pas offert de différences sensibles.

Les nombres donnés sous le nom de Lévy sont extraits des papiers qui ont servi à la publication du catalogue de la collection Turner.

TABLEAU des modifications de la Scorodite.

INCIDENCES observées.	INCIDENCES calculées.	INCIDENCES données par Phillips.	INCIDENCES données par Lévy.	INCIDENCES données par Mohr.
m sur m.............	98° 1′20″	...	99°30′ 0″	
$m - h^1$.............	139. 0 40	...	139.45. 0	
$m - g^1$.............	130.59.20	...	...	
$m - g^2 = 161°\ 0'$....	160.54.20	...	160.49 0	
$g^1 - g^2 = 150.10$....	150. 5. 0	149°55′	...	
$h^1 - g^2 = 120.\ 0$....	119.55. 0	...	120.34. 0	
$g^3 - g^3 = 60.\ 0$....	59.50. 0	...	...	60°58′ 0″
$g^3 - g^2 = 120.\ 0$....	120.10. 0	120.10	...	
$m - b^1 = 145.35$....	145.28.54	...	146. 4.30	
$b^1 - b^1 = 114.30$....	114.34.22	...	115.10. 0	115. 6. 0
$b^1 - b^1 = 103.\ 5$....	103. 5. 0	103. 5	101.24 0	102. 1. 0
$b^1 - g^2 = 141.30$....	141. 8. 0	141. 5	...	
$b^2 - m = 125.\ 0$....	126. 1. 0	...	126.37.30	
$b^2 - b^2 = 134.20$....	134.37.34	...	134.39.10	134.37. 0
$b^2 - b^2 = 126.20$....	127.17.54	...	125.49.40	126.25. 0
$b^2 - b^1 = 160.45$....	160 32. 8	...	160.32 0	
$a^1 - h^1 = 155.28$....	155.30.28	...	156.13 0	156. 0.30
$a^1 - b^1 = 143\ 0$...	143.13. 0	...	...	

Les scorodites de Schwarzemberg, en Saxe, de Saint-Austle, en Cornouailles, et de Vaulry, près Limoges, se trouvent dans les filons des minerais d'étain et de cobalt; dans le premier de ces gisements, les cristaux tapissent les fissures d'une roche noire toute pénétrée de grains de la même matière et de pyrite arsenicale; à Saint-Austle, ils forment par leur groupement des bouquets engagés dans un quartz haché; et à Vaulry, ils occupent de petites druses dans un quartz gras. On cite encore ce minéral à peu près dans les mêmes circonstances à Lôling, en Carinthie.

La variété de San-Antonio-Perreira, près de Villa-Rica, au Brésil, offre de petits rognons isolés, formés par l'assemblage irrégulier d'une multitude de cristaux, ou bien elle tapisse les cavités d'un fer hydroxydé compacte qu'elle pénètre aussi quelquefois.

Comme on le voit, la scorodite offre un nouvel exemple de la relation qu'on a déjà remarquée entre les formes secondaires dominantes des cristaux et le gisement d'où ils proviennent ; relation que j'ai citée dans mon Mémoire sur les formes de l'anatase, et qui paraît se généraliser à mesure que l'observation fournit les moyens de comparer entre elles toutes les formes cristallines des minéraux qui se trouvent à la fois dans plusieurs localités.

NOUVELLES ANALYSES DE LA SCORODITE ET DU NÉOCTÈSE ;

PAR M. A. DAMOUR.

Comme on l'a vu dans la Notice qui précède, la scorodite et le néoctèse ont offert à l'examen cristallographique une similitude parfaite dans leur forme primitive et dans les diverses modifications qui en sont dérivées. Les analyses déjà faites sur ces substances avaient établi qu'elles étaient toutes deux formées d'acide arsénique, d'un des oxydes du fer, et d'une certaine proportion d'eau. Il m'a paru utile de faire de nouvelles recherches comparatives sur leurs caractères chimiques et d'essayer de déterminer les proportions relatives de leurs principes constituants. J'ai réuni à cet effet des cristaux de scorodite provenant de Vaulry (Haute-Vienne), de Saxe et de Cornouailles; puis des fragments de cristaux très-purs, venus du Brésil, et désignés sous le nom de néoctèse dans la collection de l'École des Mines, à Paris.

Ayant cherché d'abord à reconnaître la pesanteur spécifique de ces minéraux, j'ai trouvé

Pour la scorodite de Vaulry = 3,11
Pour le néoctèse du Brésil.... = 3,18

Chauffés dans le tube, la scorodite et le néoctèse ont laissé

dégager de l'eau qui n'exerçait aucune réaction sur le papier bleu de tournesol. La matière privée d'eau était devenue opaque et de couleur gris-jaunâtre. Il ne s'est produit aucun sublimé d'acide arsénieux, tant que j'ai opéré sur des cristaux parfaitement purs. Un échantillon de scorodite de Saxe a donné lieu, dans une seule expérience, à un faible dégagement de vapeur blanche; mais en l'examinant avec attention, j'ai remarqué qu'il contenait, en mélange, de petites veines métalliques de fer arsenical; ce mélange me paraît être la véritable cause de la réaction qui s'est produite; en opérant de nouveau sur des cristaux très-nets extraits du même échantillon, je n'ai observé aucun sublimé.

A la flamme du chalumeau le néoctèse et la scorodite fondent en bouillonnant et se réduisent en un globule gris-noirâtre.

Sur le charbon, ils fondent en laissant dégager l'odeur arsenicale et se résolvent en une scorie noire, attirable à l'aimant.

Fondus sur une petite coupelle avec le sel de phosphore, ils se dissolvent facilement en donnant la réaction du fer. Une lame d'étain appliquée sur la coupelle encore chaude donne lieu à un dégagement d'odeur arsenicale très-prononcée. Le sel fondu, qui recouvre la coupelle, prend immédiatement une teinte noire qui disparaît par l'application de la chaleur, mais qui revient et persiste après le refroidissement (1).

L'acide nitrique, soit à froid, soit à chaud, est sans action sur le néoctèse et sur la scorodite.

L'acide chlorhydrique les dissout avec facilité; la dissolution est de couleur brune.

---

(1) J'ai décrit plus en détail (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X) ce procédé, comme pouvant servir à reconnaître la présence de l'arsenic dans certains composés.



L'ammoniaque les décompose et les dissout partiellement ; le dépôt insoluble reste coloré en brun.

La poudre de ces minéraux, étant placée sur un fragment humide de potasse caustique, prend instantanément une couleur de rouille très-prononcée, sans aucun mélange de couleur noire.

Leur dissolution dans l'acide chlorhydrique, mis en contact avec le chlorure auricosodique, n'a laissé paraître aucune trace d'or réduit.

Ces divers essais, dont les résultats n'ont pas varié en employant indistinctement la scorodite ou le néoctèse, sembleraient établir :

1°. Que ces minéraux sont de même nature ;

2°. Que l'oxyde de fer qu'ils renferment est au maximum d'oxydation.

Comme moyen de contrôle, j'ai soumis à des essais semblables les sels suivants :

Arsénite ferreux,
Arsénite ferrique,
Arséniate ferreux,
Arséniate ferrique.

Ces sels avaient été préparés en précipitant, suivant le cas, du chlorure ferreux ou du chlorure ferrique par de l'arsénite ou de l'arséniate potassique mis en excès.

L'*arsénite ferreux*, au moment de sa précipitation, était en flocons blanchâtres ; au contact de l'air et au lavage, il a pris assez promptement une couleur jaune d'ocre. Séché dans cet état et chauffé dans le tube, il a laissé dégager de l'eau, puis s'est fondu avec boursouflement en produisant un sublimé blanc, cristallin, d'acide arsénieux. La masse fondue était de couleur de rouille foncée.

Mis en contact avec de la potasse caustique, il a pris une teinte très-noire ; cette couleur me paraît devoir être attribuée à la présence de l'oxyde ferroso-ferrique résultant de la suroxydation partielle de l'oxyde ferreux. Par suite du con-

tact prolongé de l'air, cette poudre, maintenue humide, a pris la couleur brune de l'hydrate ferrique.

L'*arsénite ferrique* était d'une belle couleur jaune d'ocre qui n'a pas varié pendant le lavage opéré au contact de l'air. Séché et chauffé dans le tube, il s'est fondu avec boursouflement en laissant dégager de l'eau d'abord, puis un sublimé blanc d'acide arsénieux.

Mis en contact avec la potasse caustique, il s'est dissous en grande partie; la dissolution, ainsi que le dépôt insoluble, étaient de couleur de rouille prononcée.

L'*arséniate ferreux*, de couleur blanche au moment de la précipitation, est devenu gris-bleuâtre lorsqu'il a été exposé au contact de l'air. Séché à une chaleur modérée et chauffé au rouge dans le tube, il a fondu en laissant dégager de l'eau et a produit un sublimé blanc, non cristallin, qui troublait la transparence du verre. La masse fondue avait pris une teinte noire. L'arséniate ferreux, passé en partie à l'état d'arséniate ferroso-ferrique, par suite de l'exposition à l'air, étant mis en contact avec la potasse caustique, s'est coloré immédiatement en noir. Ce dépôt noir, restant humecté d'eau au contact de l'air, a pris, dans l'espace de plusieurs jours, la nuance brune de l'hydrate ferrique.

Ce même sel, dissous à froid dans l'acide chlorhydrique et mis en contact avec quelques gouttes d'une dissolution de chlorure auricosodique, a donné lieu, en quelques minutes, à la production d'un dépôt notable d'or en poudre brune, qui, exposé à la flamme du chalumeau, s'est fondu en un globule brillant.

L'*arséniate ferrique* était blanc, tirant sur le gris : lavé au contact de l'air, il n'a pas changé d'aspect. Séché à une chaleur modérée et chauffé au rouge dans le tube, il a laissé dégager de l'eau, sans subir de fusion et sans production d'aucun sublimé.

Mis en contact avec la potasse caustique, il s'est coloré immédiatement en brun de rouille qui ne présentait aucune teinte de noir.

On voit par ces essais que le néoctèse et la scorodite, qui ne produisent dans le tube aucun sublimé d'acide arsénieux, ne peuvent se rapporter aux arsénites ferreux et ferrique.

Ils s'éloignent encore de l'arséniate ferreux et de l'arséniate ferroso-ferrique par la couleur qu'ils prennent lorsqu'on les met en contact avec la potasse, et parce que leur dissolution chlorhydrique, mêlée avec du chlorure aurico-sodique, ne donne lieu à aucune réduction d'or.

Les caractères que nous avons observés sur ces minéraux se rapportent complétement à ceux que présente l'arséniate ferrique artificiel.

Enfin, désirant compléter autant que possible mes recherches à cet égard, j'ai fait usage de la méthode décrite par M. Ebelmen (*Ann. des Mines,* tome XVI, page 590), et qui permet d'évaluer le degré d'oxydation de certaines substances minérales. J'ai placé au fond d'une fiole une quantité pesée de néoctèse avec un poids à peu près égal de bichromate de potasse fondu; le mélange a été mis en ébullition avec de l'acide chlorhydrique pur, et le chlore qui s'est dégagé a été recueilli dans une dissolution aqueuse et récemment préparée d'acide sulfureux, mêlée de chlorure barytique. Le chlore, en arrivant dans la liqueur, faisait passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique qui précipitait immédiatement du sulfate de baryte. D'après le poids du sulfate de baryte, j'ai pu calculer la quantité de chlore correspondant à l'oxygène cédé par le bichromate de potasse.

Dans un premier essai, $1^{gr},000$ de bichromate de potasse employé seul m'avait donné $2^{gr},382$ de sulfate de baryte correspondant à $0^{gr},1638$ d'oxygène.

$1^{gr},000$ de bichromate de potasse mêlé avec $1^{gr},0485$ de néoctèse a donné $2^{gr},393$ de sulfate de baryte correspondant à $0^{gr},1646$ d'oxygène.

Si le fer eût été, dans le minéral, au minimum d'oxydation, le second essai aurait dû produire une quantité de sulfate de baryte bien inférieure à celle obtenue dans le

premier; loin de là, et j'ai trouvé, au contraire, une légère augmentation de poids. Cette épreuve vient donc s'ajouter à celles qui précèdent, pour démontrer que le minéral soumis à l'analyse est composé d'éléments au maximum d'oxydation.

Pour déterminer les proportions de ces divers éléments, j'ai procédé ainsi qu'il suit :

Analyse. — Le minéral, réduit en poudre et séché dans le vide à la température ordinaire, a été dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution s'est faite assez rapidement. La liqueur acide étendue d'eau a été versée goutte à goutte dans une fiole contenant de l'ammoniaque et de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le tout a été maintenu en digestion à une température de 40 à 50 degrés. Au bout de vingt-quatre heures, le précipité de sulfure de fer qui s'était formé a été recueilli sur un filtre et lavé convenablement (A).

Le sulfure de fer, encore humide, a été dissous dans l'eau régale, puis précipité de sa dissolution au moyen de l'ammoniaque.

La liqueur (A) séparée du sulfure de fer a été rendue légèrement acide au moyen de l'acide acétique. Il s'est précipité, au bout de quelque temps, du sulfure jaune d'arsenic.

Pour déterminer la proportion d'arsenic qu'il contenait, ce sulfure, séché préalablement dans le vide, a été attaqué à chaud par l'eau régale. Il est resté du soufre en globules, de couleur jaune verdâtre, qui a été recueilli et pesé. La liqueur acide contenait l'arsenic et un peu d'acide sulfurique formé aux dépens du soufre. Cet acide a été dosé à l'état de sulfate barytique, obtenu en versant du chlorure barytique dans la dissolution acide. La quantité de soufre correspondant à celle de l'acide sulfurique a été ajoutée au poids du soufre déjà recueilli. En retranchant le soufre du poids total du sulfure d'arsenic, on a eu, par différence, le poids de l'arsenic qui a servi ensuite à calculer la propor-

tion correspondante d'acide arsénique entrant en combinaison dans le minéral.

L'eau a été dosée à part, en chauffant dans un creuset de platine le minéral préalablement séché dans le vide. La diminution de poids qu'il a éprouvée correspondait à la quantité d'eau dégagée.

Quatre analyses faites sur des échantillons de scorodite de différentes localités et sur le néoctèse du Brésil m'ont donné :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Sur	0gr,4985	0gr,4175	0gr,3805	0gr,5000
Acide arsénique.	0,2540	0,2132	0,1985	0,2548
Oxyde ferrique...	0,1590	0,1367	0,1256	0,1660
Eau	0,0780	0,0655	0,0593	0,0785
	0,4910	0,4154	0,3834	0,4993

Ces résultats, évalués en dix-millièmes, produisent

	(1)	Oxygène.	Rap.	(2)	Oxygène.	Rap.	(3)	Oxygène.		(4)	Oxygène.	
Ac. arsénique.	0,5095	0,1768	5	0,5106	0,1772	5	0,5216	1811	5	0,5096	0,1769	5
Oxyde ferrique	0,3189	0,0977	3	0,3274	0,1004	3	0,3300	1011	3	0,3320	0,1017	3
Eau.........	0,1564	0,1390	4	0,1568	0,1393	4	0,1558	1384	4	0,1570	0,1395	4
	0,9848			0,9948			1,0074			0,9986		

(1) Scorodite en petits cristaux verdâtres, de Vaulry (Haute-Vienne).

(2) Scorodite en cristaux bleuâtres, de Cornouailles.

(3) Scorodite bleuâtre, à la surface d'une pyrite arsenicale altérée, de Saxe.

(4) Néoctèse, en cristaux bleuâtres transparents, du Brésil.

Chacune de ces analyses nous montre que les quantités d'oxygène contenues dans l'acide arsénique, l'oxyde ferrique et l'eau qui composent le néoctèse et la scorodite, sont entre elles à peu près comme les nombres 5, 3, 4 : on pourrait donc en tirer la formule

$$\ddot{F}\,\dddot{A}s + \dot{H}^4.$$

En calculant la composition, d'après cette formule, on trouve

		En millièmes.	Oxygène.
1 atome d'acide arsénique.	1440,0840	0,5020	0,1743
1 atome d'oxyde ferrique..	978,4260	0,3411	0,1046
4 atomes d'eau...........	449,9184	0,1568	0,1394
	2868,4284	0,9999	

Les analyses qui précèdent s'accordent suffisamment pour démontrer que le néoctèse et la scorodite ont une même composition. Le travail de M. Descloizeaux ayant montré que ces minéraux cristallisent dans le même système et présentent les mêmes modifications dans leurs formes, rend plus vraisemblables encore les résultats de l'analyse. Cet accord me paraît donc justifier pleinement le réunion du néoctèse et de la scorodite en une seule et même espèce.

Un arséniate de fer en masse terreuse de Marmato (province de Popayan) a fourni à M. Boussingault les nombres suivants qui ont été dénaturés à l'impression de la Minéralogie de M. Beudant :

Acide arsénique.	0,496
Oxyde ferrique...	0,343
Oxyde plombique.	0,004
Eau.............	0,169
	1,012

La composition de cette substance se rapporte complétement à celle de la scorodite.

Dans une analyse faite, il y a plusieurs années, sur le néoctèse du Brésil, M. Berzelius avait obtenu un faible excédant de poids qui lui a donné lieu de présumer que ce minéral contenait une certaine proportion d'oxyde ferreux. Partant de cette conjecture, et calculant les quantités relatives d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, M. Berzelius avait établi la formule

$$\dot{F}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{F}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 12\dot{H},$$

qui s'appliquerait également bien au néoctèse et à la scorodite.

Je pense que les minéralogistes seront d'accord pour admettre la réunion de ces substances en une seule espèce, qui pourrait alors conserver le nom de *scorodite;* celui de *néoctèse* serait supprimé. Les expériences et les analyses que j'ai décrites m'ont fait voir, dans la scorodite, une composition différente de celle qu'on lui avait supposée jusqu'à ce jour. Dans cette situation, et sans vouloir rien préjuger à cet égard, je me borne à exposer les résultats de mes essais, et je désire que les recherches ultérieures qui seront dirigées vers le même objet achèvent de dissiper toute incertitude.

ANALYSE ET EXAMEN COMPARATIF DE L'ANATASE ET DU RUTILE ;

PAR M. A. DAMOUR.

L'anatase, classé à côté du rutile dans les collections, n'avait pu jusqu'à présent, à cause de sa rareté, être soumis à une analyse régulière. Si quelques essais qualitatifs permettaient de reconnaître en ce minéral la présence d'une grande quantité de titane, d'un autre côté l'examen de sa cristallisation, de son clivage, son aspect général enfin semblaient justifier l'opinion qu'il constituait une espèce différente du rutile que l'on sait être formé essentiellement d'acide titanique.

Désirant depuis longtemps faire des recherches plus suivies, à cet égard, j'ai profité de l'extrême obligeance de M. Boussingault qui a bien voulu mettre à ma disposition un très-beau cristal d'anatase du Brésil. Cet échantillon, réuni à quelques autres cristaux de même nature que j'avais en ma possession, m'a permis d'étudier les principaux caractères de ce minéral et d'en commencer l'analyse.

On sait déjà que l'anatase cristallise en octaèdres aigus, clivables suivant une direction parallèle aux faces. L'étude de ses formes et leur description ayant été faite depuis longtemps par les minéralogistes, et complétée par M. Descloizeaux, dont les observations se trouvent à la fin de ce Mémoire, je me bornerai à consigner ici le résultat de mes recherches sur sa dureté, sa pesanteur, ses propriétés chimiques et sa composition.

Ce minéral raye le verre, il est rayé par le quartz et le rutile. Sa pesanteur spécifique, prise à la température de 14 degrés centigrades, est de 3,857 (j'ai trouvé celle du rutile égale à 4,209).

Il est infusible au chalumeau.

Chauffé fortement sur une coupelle avec du sel de phosphore, il se dissout complétement et donne, au feu de réduction, un verre bleu-violâtre tout à fait semblable à celui que produit le rutile; cette couleur disparaît au feu d'oxydation, mais elle revient si l'on ajoute à la masse fondue de nouveau, un globule d'étain.

Réduit en poudre fine, il n'est attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique bouillant le dissout en partie. 1 gramme traité de cette manière a laissé dissoudre $0^{gr},1918$. La partie insoluble n'avait pas changé de couleur et donnait avec le sel de phosphore les mêmes réactions qu'avant d'avoir été traitée par l'acide. La partie dissoute formait, par suite de l'évaporation du liquide dissolvant, une masse blanche, gommeuse, qui décrépitait fortement lorsqu'on cherchait à la faire rougir. Elle consistait en sulfate titanique, qui donnait avec le sel de phosphore les mêmes réactions que la matière inattaquée.

Un essai comparatif ayant été fait par la même méthode, sur le rutile de Saint-Yrieix, j'ai obtenu des résultats presque identiques; la partie dissoute dans l'acide sulfurique était un peu plus faible.

Pour faire l'analyse de l'anatase, j'ai fondu le minéral réduit en poudre très-fine avec huit fois son poids de bisulfate sodique récemment préparé. La matière s'est dissoute rapidement et d'une manière complète.

La masse fondue et refroidie a été dissoute dans une grande quantité d'eau chaude. J'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans cette dissolution acide. Il s'est déposé au bout de quelque temps une matière floconneuse brune, très-peu abondante. Ce dépôt recueilli consistait principalement en soufre qui s'est volatilisé par l'application de la chaleur, en laissant un faible résidu que j'ai cru reconnaître pour de l'oxyde d'étain.

La liqueur a été ensuite chauffée pour chasser complétement l'hydrogène sulfuré, et filtrée. J'y ai versé quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis du sulfite d'ammoniaque à plusieurs reprises et en quantité suffisante pour saturer l'excès d'acide. Il s'est produit un dégagement d'acide sulfureux. La liqueur chauffée a laissé déposer un précipité floconneux, considérable et d'un blanc pur. Ce précipité recueilli sur un filtre a pu être lavé facilement. Après la calcination, sa couleur était blanche, tirant un peu sur le jaune; il avait un éclat gras et luisant. Fondu avec le sel de phosphore, il m'a offert la réaction de l'acide titanique.

La liqueur séparée de ce précipité, que je considère comme formé d'acide titanique, a été saturée d'ammoniaque; j'y ai ajouté ensuite de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Il s'est déposé du sulfure de fer contenant un peu d'acide titanique. Le sulfure de fer recueilli a été dissous dans l'acide nitrique, et la dissolution ferrique, séparée des traces d'acide titanique que contenait le sulfure de fer, a été sursaturée d'ammoniaque. L'oxyde ferrique précipité a été recueilli et pesé.

La liqueur séparée du sulfure de fer n'était troublée ni par l'oxalate d'ammoniaque ni par le phosphate de soude.

En opérant ainsi sur $0^{gr},7240$, j'ai obtenu

		En centièmes.
Acide titanique...	0,7082	0,9836
Oxyde ferrique....	0,0080	0,0111
Oxyde d'étain.....	0,0015	0,0020
	0,7177	0,9967

Il résulte de cette analyse que l'anatase serait presque entièrement formé d'acide titanique.

Si ce minéral était composé d'oxyde bleu de titane et non d'acide titanique, on devrait obtenir dans le dosage une augmentation de poids résultant de la suroxydation; malgré les précautions que j'ai prises pour éviter toute perte, les résultats de l'analyse restent de quelques millièmes en deçà du chiffre représentant la matière employée; c'est ce qui me porte à croire que je n'ai pas commis d'erreur en évaluant au maximum d'oxydation le titane contenu dans ce minéral.

Le rutile de Saint-Yrieix, en cristaux rougeâtres demi-transparents et clivables suivant les faces d'un prisme rectangulaire, étant analysé par la même méthode, m'a donné

Acide titanique......	0,9760
Oxyde ferrique.......	0,0155
	0,9915

Je ne vois donc, quant à présent, aucune différence de composition entre le rutile et l'anatase. Les caractères extérieurs de ce dernier peuvent être attribués à un état moléculaire, différent de celui du rutile. Peut-être conviendrait-il d'examiner plus à fond, en la soumettant à l'action de différents réactifs, la substance qui paraît constituer la presque totalité de ce minéral. Il peut très-bien arriver en effet que le volumineux précipité blanc, qui offre les réactions de l'acide titanique pur, renferme aussi quelque autre principe resté jusqu'à présent inaperçu. Les différents essais auxquels je me suis livré ne m'ont, à la vérité, fourni aucun résultat à l'appui de cette opinion. Je crois cependant

qu'il peut être utile de continuer ce genre de recherches avant de se prononcer définitivement sur la composition de l'anatase.

NOTE SUR LES FORMES CRISTALLINES DE L'ANATASE;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

Les gros cristaux d'anatase venus dans ces dernières années du Brésil, qui ont permis à M. Damour d'entreprendre de nouvelles recherches sur la composition de ce minéral, m'ont aussi mis à même de déterminer ses formes cristallines d'une manière plus complète qu'on n'avait pu le faire jusqu'ici avec les petits cristaux de l'Oisans.

Les cristaux de Minas-Geraës sont rarement en octaèdres simples; la plupart offrent diverses modifications dont la plus habituelle est une troncature perpendiculaire à l'axe; le plus souvent même, cette troncature est si profonde, que les cristaux se trouvent réduits à l'état de table rectangulaire biselée : ce caractère, abstraction faite de la grosseur considérable de ces cristaux, suffirait seul pour les reconnaître parmi ceux du Dauphiné et du Saint-Gothard.

Outre les quatre clivages qui donnent naissance à un octaèdre aigu à base carrée, cette substance en possède encore un très-facile perpendiculairement à l'axe, et comme les faces produites par ces différents clivages sont assez miroitantes pour se prêter à la mesure au goniomètre de Wollaston, on voit que l'on possède tous les éléments nécessaires pour déterminer les dimensions de sa forme primitive.

En suivant cette marche naturelle et en comparant entre elles les incidences des diverses faces que j'ai prises avec le plus grand soin, je suis arrivé aux résultats suivants.

Si l'on suppose que les faces de l'octaèdre produit par le clivage sont le résultat d'un décroissement par une rangée

sur les bords de la base du prisme droit à base carrée que j'adopte pour forme primitive, ce qui revient à dire que les plans qui déterminent l'octaèdre passent par les diagonales de deux faces latérales opposées de ce prisme, on trouve que le rapport entre un côté de la base b et la hauteur h est à très-peu près celui des nombres 37 et 93.

Le tableau suivant offre la comparaison des incidences que j'ai mesurées directement, de celles que j'ai calculées d'après ce rapport, et de celles qui sont données par différents auteurs.

Je n'ai pu observer sur aucun des cristaux que j'ai eu à ma disposition, la modification b^{8}; je la donne sur l'autorité d'Haüy.

TABLEAU des modifications de l'Anatase et de leurs incidences.

INCIDENCES observées directement.	INCIDENCES calculées d'après les dimensions de la forme primitive.	INCIDENCES de Philips.	INCIDENCES de Haüy.
b^1 sur b^1 = 136°30′.......	136° 30′ 0″	136° 47′	137°10′
b^1 — b^1 adjac. = 97.55. ...	97.53.32	98. 5	97.38
b^1 — p = 111.50.........	111.45. 0	111.17	111.25
b^1 — b^3 = 151.30.........	151.30. 0	...	
b^3 — b^3 par le somm. 100.30	100.30. 0	...	
b^3 — b^3 adjacent..........	126.14.10	...	
b^7 — p = 160°47′.........	160.17.56	160.24	
b^7 — b^1 = 131.23..........	131.27. 4	131.22	
b^7 — b^7 adjacent..........	152.25. 6	...	
b^5 — p..................	153.22.30	...	
b^5 — b^1.................	138.22.30	...	138.26
b^5 — b^5 adjacent..........	143. 3. 0	...	
a^2 — p = 119 30.........	119.25.57	...	
a^2 — a^2 à la base.........	121. 8. 6	...	
a^2 — $a^{\frac{2}{3}}$ = 160°130′........	161.13. 8	...	
a^2 — b^1 = 139.10.........	138.56.46	...	
$a^{\frac{2}{3}}$ — $a^{\frac{2}{3}}$ = 158.45.	158.41.50	...	
$a^{\frac{2}{3}}$ — p = 100.35.........	100.39. 5	...	
i — p = 155.40.........	155.41. 0	...	
i — i = 170.20........	170.44. 8	...	169.50
i — b^1 = 131.20..	130.59.20	132. 5	129.11

i — ($b^1 b^{\frac{2}{3}} h^{\frac{1}{10}}$)..........

Les *figures* 2, 3 et 4, *Pl. V*, représentent l'aspect général des cristaux de Minas-Geraës.

Quoique l'analyse chimique n'ait pu encore découvrir de différence entre la composition de l'anatase et celle du rutile, cependant tous leurs caractères physiques sont assez éloignés pour nécessiter leur séparation, au moins en deux variétés. La discordance la plus sensible réside dans les clivages si nets dans l'une et l'autre substance et qui se font dans des directions toutes différentes. La pesanteur spécifique du rutile est constamment plus grande que celle de l'anatase, car la première n'est jamais au-dessous de 4 et paraît même aller jusqu'à 4,25, tandis que le chiffre le plus élevé de la seconde, donné par Haüy et retrouvé exactement par M. Damour, n'est que 3,857; un gros cristal de 16 à 17 millimètres de longueur sur 6 à 7 de diamètre m'avait donné 3,8221, nombre qu'on trouve dans plusieurs traités de Minéralogie.

Enfin, quoiqu'il n'y ait pas entre le rutile et l'anatase le même genre d'incompatibilité de formes qu'entre la chaux carbonatée et l'arragonite, puisque tous deux appartiennent au système prismatique à base carrée, l'examen comparatif de leurs modifications m'a fait voir qu'il faudrait admettre des lois beaucoup trop compliquées pour les faire dériver du même noyau primitif : ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, la modification la plus commune du rutile placée sur les angles du prisme primitif, et dont le signe cristallographique rapporté à ce prisme est à a^1, ne pourrait se dériver de la forme primitive de l'anatase que par la loi $a^{\frac{11}{4}}$.

D'après ce que nous venons d'exposer, il nous paraît raisonnable, dans l'état actuel de nos connaissances, de maintenir la séparation de l'anatase et du rutile, jusqu'à ce que la chimie vienne définitivement à nous éclairer sur ce sujet.

NOTE SUR LES FORMES CRISTALLINES DU RÉALGAR;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

La plupart des cristaux de réalgar, surtout ceux de Hongrie, lorsqu'ils sont exposés aux rayons solaires, ou même à la lumière diffuse, subissent une altération plus ou moins superficielle, une sorte de décomposition spontanée; souvent la surface seule est attaquée, elle se fendille dans toutes les directions et se parsème de parties terreuses d'un jaune orangé. Presque tous les cristaux de la collection de l'École des Mines et de celle du Jardin du Roi, à Paris, qui sont exposés depuis longtemps dans des cages vitrées, offrent ce phénomène d'une manière très-sensible; d'autres fois l'altération pénètre plus profondément, et la substance se brise sans avoir éprouvé le moindre choc. Un accident de ce genre a séparé en plusieurs parties le cristal représenté par la *fig.* 2, *Pl. V*, qui existe dans la belle collection de M. Adam; cependant ce cristal a plus de 14 millimètres de diamètre sur 7 de hauteur, et il est enfermé dans un tiroir à l'abri du contact de la lumière.

Aussi, en cherchant dernièrement à compléter la description des formes cristallines du réalgar, et à reprendre quelques mesures d'angles dont l'ensemble fût plus en accord que celles du *Traité de Minéralogie* de Phillips, je n'ai pu rencontrer, sur les anciens échantillons des diverses collections de Paris, de cristaux assez nets et assez complets pour me permettre de vérifier toutes ces mesures. Le beau cristal de M. Adam adhère encore à la gangue, et je n'ai par conséquent pu obtenir qu'approximativement ses incidences au moyen du goniomètre d'application.

Quant aux petits cristaux formés par sublimation dans les solfatares des environs de Naples et de la Guadeloupe, ils paraissent moins susceptibles de décomposition que les

premiers qui appartiennent à divers gîtes métallifères ; ils sont souvent très-nets, mais ils n'offrent généralement qu'un petit nombre de modifications.

Mon ami, M. Marignac, à qui j'avais fait part de mon embarras, a heureusement rencontré sur un échantillon de Hongrie, appartenant à la collection de l'université de Genève, plusieurs petits cristaux de 2 millimètres environ de longueur, non altérés et parfaitement miroitants ; les mesures qu'il a prises sur ces cristaux s'accordent si bien avec celles qu'on déduit de l'une des formes primitives, que l'on peut adopter, pour le réalgar, que la détermination de ses formes ne laisse plus rien à désirer.

L'un des cristaux observés par M. Marignac possédait toutes les modifications de la *fig.* 3, plus la face h^1.

Ces cristaux étaient si petits, qu'il n'a pas pu y observer de clivages ; pour moi j'en ai trouvé sur plusieurs gros cristaux et sur divers fragments, deux également faciles, parallèles aux faces d'un prisme rhumboïdal aigu, et un troisième aussi facile, suivant une face qui fait, avec les deux premières, des angles égaux, en s'inclinant sur l'angle aigu compris entre les deux premières.

Les formes secondaires pouvant se dériver par des lois très-simples du solide formé par ces trois clivages dont les dimensions relatives seraient déduites de la position de l'une d'entre elles sur ce solide, je propose de conserver la forme primitive adoptée par plusieurs minéralogistes, en lui faisant subir de légères modifications qui résultent des observations de M. Marignac, et de prendre alors un prisme rhomboïdal oblique de 74°26′, dans lequel la base fait, avec chacune des faces latérales, un angle de 104° 11′38″, et dont une des arêtes de la base est à la hauteur, à très-peu près, comme les nombres 169 : 47.

L'angle plan de la base est alors égal à 69° 32′ 36″.
L'angle plan des faces latérales = 109° 27′ 7″.

L'incidence des faces *m* entre elles, celle de *p* sur h^1 et celle de h^1 sur $a^{\frac{1}{4}}$, sont les données qui ont servi à déterminer ces nombres (1).

Le tableau suivant offre la comparaison des incidences des formes secondaires, calculées d'après les dimensions de la forme primitive et les signes cristallographiques simples qui les représentent le mieux avec les mesures prises par Phillips et par M. Marignac.

J'y ai joint également les angles que j'ai trouvés dans les papiers qui ont servi à Lévy pour la publication du catalogue de la collection Turner, pour montrer combien les anciennes observations étaient loin de s'accorder entre elles.

---

(1) Plus exactement : *b* : *h* :: 338,47 : 93,899.

TABLEAU des incidences du Réalgar.

INCIDENCES calculées d'après les dimensions de la forme primitive.	INCIDENCES observées par M. Marignac.	INCIDENCES observées par Phillips.	INCIDENCES données par Lévy
m sur m..................	* 74°26′	74°15′	74°10′ 0″
$p - m = 104°11'38''$......	104. 8	104. 6	102.45. 0
$m - h^1 = 127.13.\ 0$.......	...	...	127. 5. 0
$p - h^1$..................	*113.55	...	111.28.20
$m - h^3 = 160.34.27$.......	. .	160.42	160 24. 0
$p - h^3 = 109.47.35$.......	109.43	...	
$h^3 - h^3 = 113.17.\ 6$.......	113.17	112 55	
$m - h^7 = 171.51.20$.......	...	172. 6	
$p - h^7 = 106.46.\ 0$.......	...	...	
$h^7 - h^7 = 90.43.20$.......	90.40	...	
$m - g^1 = 142.47.\ 0$.......	...	142.42	142.55. 0
$p - g^1 = 90.\ 0.\ 0$.......	90. 0	90. 0	90. 0. 0
$m - g^3 = 163.34.37$.......	...	163.35	163.37. 0
$p - g^3 = 98.16.29$......	...	...	
$g^3 - g^3 = 41.35.14$.......	41.35	...	
$m - e^1 = 123.12.15$.......	...	122.50	121.32. 0
$p - e^1 = 156.\ 1.35$.......	...	156.30	156.15. 0
$e^1 - e^1 = 132.\ 3.10$.......	132. 3	. .	
$m - e^{\frac{1}{2}} = 135.26.\ 5$.......	135.29	135. 2	134.31.30
$p - e^{\frac{1}{2}} = 138.21.\ 5$.......	...	138.22	138.39. 0
$e^{\frac{1}{2}} - e^{\frac{1}{2}} = 96.42.10$.......	96.40	...	
$m - e^{\frac{1}{3}} = 141.39.14$.......	141.40	141.20	141.27. 0
$p - e^{\frac{1}{3}} = 126.51.22$.......	...	126.50	129. 9. 0
$e^{\frac{1}{3}} - e^{\frac{1}{3}} = 73.42.44$.......	73.44	...	
$m - a^{\frac{1}{2}} = 99.52.\ 1$.......	99.57	99.30	100.38. 0
$p - a^{\frac{1}{2}} = 40.22.29$.......	...	...	39.17. 0
$h^1 - a^{\frac{1}{2}} = 106.27.29$.......	106.29	...	
$m - a^{\frac{1}{4}} = 115.46.30$......	...	115.52	115.42.10
$p - a^{\frac{1}{4}} = 69.53.\ 0$......	...	...	67.29.10
h^1 sur $a^{\frac{1}{4}}$..................	*135.58	...	
$a^{\frac{1}{2}} - a^{\frac{1}{4}} = 150.29.29$.......	...	150.38	
$m - a^3 = 119.28.12$.......	...	119.30	
$p - a^3 = 46.20.20$.......	...	...	
$a_2 - a_2 = 129.58.50$.......	130. 0	...	
$a^{\frac{1}{2}} - a_2 = 154.59.25$.......	...	...	

SUITE du tableau des incidences du Réalgar.

INCIDENCES calculées d'après les dimensions de la forme primitive.	INCIDENCES observées par M. Marignac.	INCIDENCES observées par Phillips.	INCIDENCES données par Lévy.
$m - o_3 = 132°47'5''$	132°48'	133° 2'	133° 1'
$p - o_3 = 149.\ 8.55$	149. 5	149.12	149.44
$o_3 - o_3 = 145.\ 6.54$	145. 8	...	
$m - b^{\frac{1}{4}} = 131.57.17$	131.56	131.34	
$p - b^{\frac{1}{4}} = 56.\ 8.55$	...	...	
$b^{\frac{1}{4}} - b^{\frac{1}{4}} = 93.58\ 12$	94. 0	...	
$a^{\frac{1}{2}} - b^{\frac{1}{4}} = 136.59.\ 6$	...	137.20	
$m - i = 138.22.54$	...	...	
$p - i = 63.42.44$	...	...	
$i - i = 71.\ 5.32$	71. 0	...	
$a^{\frac{1}{2}} - i = 125.32.46$	...	125.41	
$m - i' = 131.50.14$	...	...	
$p - i' = 70.59$	...	...	
$i' - i' = 142.38$	142.34	...	
$a^{\frac{1}{4}} - i' = 161.19$	...	161.20	

$$i = (b^1\, d^{\frac{1}{5}}\, g^1),$$

$$i' = (b^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{5}}\, h^1).$$

Parmi les incidences observées par M. Marignac, les trois nombres marqués d'un astérisque sont ceux qui m'ont servi à déterminer les dimensions de la forme primitive.

ANALYSES DE QUELQUES SUBSTANCES MINÉRALES;

PAR MM. MARIGNAC ET DESCLOIZEAUX.

(Extrait de la *Bibliothèque universelle de Genève*, n° 97, Janvier 1844.)

Pennine.

La pennine, découverte et nommée par M. Fröbel, de Zurich, se présente en cristaux ou en larges masses cristallines lamellaires.

Sa forme primitive est un rhomboïde aigu de 63° 15′. Il n'y a guère que les très-petits cristaux qui offrent cette forme complète; les gros sont très-profondément tronqués dans une direction perpendiculaire à l'axe, de sorte qu'il en résulte des tables plus ou moins épaisses, à bases triangulaires ou hexagonales, dont les pans sont des triangles ou des trapèzes faisant alternativement avec la base un angle aigu de 79°30′ et un angle obtus supplémentaire. Quelques cristaux très-rares offrent, sur les arêtes latérales du rhomboïde, des modifications appartenant au prisme hexagonal régulier. Enfin, on trouve assez souvent une mâcle composée de deux cristaux tabulaires, confondant leurs axes et opposés base à base, de sorte que les plans latéraux du solide résultant offrent alternativement un angle saillant et un angle rentrant de 159 degrés.

D'un vert noir sur les faces du rhomboèdre, les cristaux de pennine jouissent au plus haut degré du dichroïsme; dans le sens du grand axe la lumière transmise est d'un beau vert émeraude, tandis qu'elle est brune ou rouge hyacinthe perpendiculairement à cet axe.

Les petits cristaux et les lames minces sont transparents. Une de ces lames placée entre deux plaques de tourmaline parallèles à l'axe et croisées à angle droit, n'éclaircit pas du tout le point obscur du croisement; cependant en l'interposant dans le trajet d'un rayon polarisé qu'on reçoit dans un prisme de nichol, on voit que pour faire naître des couleurs, il faut l'incliner sur ce rayon: ce qui prouve,

si cet effet n'est pas dû à une action lamellaire, que la substance possède un seul axe de double réfraction perpendiculaire au plan des lames.

Un clivage très-facile permet de diviser la substance en lames très-minces, perpendiculaires à l'axe. Ces lames, lorsqu'elles ne sont pas trop épaisses, se laissent briser suivant les trois côtés d'un triangle équilatéral, parallèles à trois faces du rhomboïde.

La dureté sur les bases est un peu supérieure à celle du gypse; sur les faces du rhomboïde, elle égale à peu près celle de la chaux carbonatée.

Les lames minces sont très-ductiles, mais non élastiques; la poudre, d'un blanc légèrement verdâtre, est onctueuse au toucher.

La pesanteur spécifique a varié, sur plusieurs échantillons, de 2,653 à 2,659. Cette différence tient sans doute à ce que quelques cristaux sont intimement pénétrés de petits cristaux octaèdres de fer oxydulé.

Chauffée au rouge dans un tube, la pennine dégage de l'eau; au chalumeau elle se feuillette, blanchit et fond difficilement en émail grisâtre. Elle se dissout dans le sel de phosphore, où elle laisse un squelette de silice; le verre, coloré par le fer à chaud, devient opalin en refroidissant. Avec la soude, sur la feuille de platine, on aperçoit une faible coloration jaune.

En poudre fine, elle est complétement attaquée par l'acide chlorhydrique au moyen d'une ébullition prolongée.

Deux analyses faites sur des cristaux très-purs de la vallée de Zermatt, en Valais, et une troisième sur la pennine en masses cristallines feuilletées de la vallée de Binnen (Valais), nous ont donné :

	I.	II.	III.
Silice............	33,36	33,40	33,95
Alumine..........	13,24	13,41	13,46
Oxyde chromique..	0,20	0,15	0,24
Oxyde ferrique....	5,93	5,73	6,12
Magnésie.........	34,21	34,57	33,71
Eau..............	12,80	12,74	12,52
	99,74	100,00	100,00

Dans la première analyse, nous avons attaqué directement le minéral par l'acide chlorhydrique, et nous avons constaté l'absence d'alcalis; les deux autres ont été faites au moyen du carbonate de soude, et la magnésie a été dosée par différence.

Plusieurs essais directs, dont le détail se trouve dans le Mémoire original, font penser que le fer est partie à l'état d'oxyde ferreux, partie à l'état d'oxyde ferrique dans ce minéral.

La formule qui représente le plus exactement sa composition est

$$2(AlO^3, MgO) + 5(SiO^3, 2MgO + 2HO),$$

ou

$$2\dot{\ddot{Al}}, \dot{Mg} + 5\dddot{Si}, \dot{Mg}^2, \dot{H}^2,$$

qui donne en nombres :

Silice..........	33,69	
Alumine........	13,75	
Oxyde ferrique..	1,90	
Oxyde ferreux...	3,58	= Oxyde ferrique. 4,00
Magnésie.......	33,95	
Eau............	13,13	
	100,00	

La proportion d'eau trouvée par l'analyse paraît un peu plus faible que celle indiquée par la formule; mais c'est que pendant la calcination, le fer se peroxyde en grande partie; et, en effet, le minéral, parfaitement blanc et nacré à la première impression du feu, prend une couleur jaune dorée après une longue calcination.

La pennine se trouve dans une gangue de schiste chloriteux et amianthoïde, au milieu des roches serpentineuses qui avoisinent le mont Rose. On l'a d'abord remarquée en cristaux offrant l'aspect de longs prismes triangulaires qui ne sont que des rhomboïdes déformés dans un schiste micacé grisâtre de la vallée de Binnen; c'est ce minéral que

M. Necker, dans son *Traité de Minéralogie*, a désigné sous le nom d'*hydrotalc*, et qu'on trouve dans quelques collections sous celui de *mica triangulaire*. Plus tard, on l'a trouvée en cristaux plus gros et mieux caractérisés sur les moraines du glacier de Findelen, près Zermatt, à l'extrémité de la vallée de Viége; enfin on la cite au pied du Simplon.

Il existe dans la collection de M. Adam, à Paris, un très-gros cristal dont on ignore la localité, qui offre exactement la forme et les indices de clivage que nous avons indiqués pour la pennine; mais ce cristal, quoique terminé par des plans unis et miroitants, offre une cassure grenue, et n'est composé intérieurement que d'une substance écailleuse pulvérulente, semblable à ces matières mal connues que l'on nomme chlorites écailleuses ou terres vertes : il serait intéressant de comparer la composition de cette matière avec celle de la pennine cristallisée, à laquelle elle semble avoir emprunté une enveloppe si régulière.

Chlorite hexagonale.

Tout près de la pennine, mais cependant différente de cette espèce par sa composition et quelques-uns de ses caractères physiques, vient se ranger la chlorite hexagonale; nous désignons sous ce nom un minéral qui porte ordinairement celui de talc ou de chlorite, mais auquel les minéralogistes allemands ont plus particulièrement assigné le dernier. Nous ajoutons l'épithète hexagonale pour éviter toute confusion avec les matières granuleuses vertes, mal définies, qu'on trouve au Saint-Gothard avec le feldspath et l'axinite, et dans l'intérieur des cristaux de quartz, dans les filons d'étain du Cornouailles, etc., et qui sont généralement connues sous le nom de *chlorite écailleuse*.

La chlorite hexagonale paraît être très-répandue; nous en avons examiné de deux localités différentes, dont les caractères minéralogiques étaient identiques: la première

accompagne les grenats rouges et les pyroxènes transparents de la vallée d'Ala, en Piémont; elle est verte, cristallisée confusément en petites lames hexagonales biselées, ou en prismes allongés et contournés (*). Ce minéral est tendre, onctueux au toucher, ductile et non élastique, translucide et transparent en lames minces, n'offrant pas le dichroïsme.

La chlorite d'Ala possède la double réfraction à un axe attractif, et c'est elle qui est placée en tête des micas, dans la Minéralogie de M. Beudant.

Elle offre un clivage très-facile parallèlement aux bases des lames.

Sa pesanteur spécifique est de 2,673. Elle se comporte au chalumeau et avec les acides comme la pennine.

La seconde variété que nous avons analysée est d'un vert émeraude, en grandes lames hexagonales confusément entrelacées; ses caractères sont, du reste, les mêmes que ceux de la chlorite d'Ala. Sa pesanteur spécifique est de 2,672. Elle provient des environs de Slatoust, dans les monts Ourals, où elle accompagne aussi des grenats.

Nous avons fait deux analyses de chacune de ces variétés : la première, en attaquant directement par l'acide chlorhydrique le minéral séché dans le vide; la seconde, en attaquant par le carbonate de soude. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus :

	Chlorite d'Ala.		Chlorite de Sibérie.		Moyenne.	Oxygène.	
Silice.........	30,01	30,01	30,27	30,16	30,11	14,47	
Alumine.......	19,11	24,48	19,89	23,53	19,45	9,08	10,49
Oxyde ferrique.	4,81		4,42		4,61	1,41	
Magnésie......	33,15	33,06	33,13	33,73	33,27	12,88	
Eau...........	12,52	12,45	12,54	12,58	12,52	11,13	
	99,60	100,00	100,25	100,00	99,96		

(*) Quelques cristaux très-nets, venant du Tyrol, offrent une double pyramide hexagonale basée, dont les incidences, mesurées au goniomètre de réflexion, sont :

Pour deux faces adjacentes d'une pyramide, 132° 40′;

Pour deux faces situées de part et d'autre de la base commune, 106° 50′.

Si l'on adopte pour forme primitive de la chlorite un prisme hexagonal

Des essais directs nous ont prouvé que dans ces minéraux le fer devait être entièrement à l'état d'oxyde ferrique.

Le rapport des quantités d'oxygène contenues dans la silice, dans l'alumine et l'oxyde ferrique, dans la magnésie et dans l'eau, est celui des nombres 18 : 12 : 15 : 13; ce qui conduirait peut-être à la formule

$$6\,Si\,Al^2 + 12\,Si\,Mg\,Aq + Mg^3\,Aq.$$

Les nombreuses analyses de M. de Kobell l'ont conduit à distinguer la ripidolithe d'avec la chlorite, quoique ces deux espèces soient très-voisines par les caractères minéralogiques : si l'on compare les proportions d'oxygène contenues dans les éléments de ces deux variétés et dans ceux de la pennine, on observe un rapport remarquable et on est conduit à les représenter par les formules suivantes :

Ripidolithe.. $2Al^2\,Mg + 3Si^2\,Mg^3\,Aq^2$.
Chlorite..... $2Al^2\,Mg + 4Si^2\,Mg^3\,Aq^2$.
Pennine .... $2Al^2\,Mg + 5Si^2\,Mg^3\,Aq^2$.

La proportion d'oxyde de fer très-variable dans les différentes variétés, et surtout l'analyse faite récemment par M. Delesse d'une chlorite hexagonale des Pyrénées, presque incolore et qui ne renferme qu'une trace de cet oxyde, montrent que sa présence n'est point essentielle, mais qu'il entre seulement en remplacement de l'alumine ou de la magnésie, suivant qu'il est à l'état d'oxyde ferrique ou ferreux.

Talc.

La plupart des variétés de talc analysées contiennent une proportion d'eau notable, mais très-variable, dont on ignore le rôle dans ce minéral, et qui, par cela même, jette du doute sur la formule qui représente sa composition.

Le talc lamelleux de la vallée de Chamouni n'ayant perdu,

---

régulier, le rapport entre un côté de la base et la hauteur de ce solide, déterminé d'après ces incidences, est celui des nombres 6 : 7. Les faces de la pyramide sont alors placées symétriquement sur les arêtes de la base, et leur signe cristallographique est b^1.



par une longue calcination, que 0,046 pour 100 de son poids, nous a paru mériter d'être analysé.

Ce talc est en grandes lames flexibles et tendres, d'un blanc verdâtre nacré, tout à fait semblable à celui de Zillerthal; nous n'y avons trouvé ni fluor ni alcalis.

La quantité d'oxyde manganeux qu'il contient est trop petite pour être dosée. Il s'attaque en partie par une ébullition prolongée avec les acides concentrés; cependant nous n'avons pu l'analyser qu'en le fondant avec cinq fois son poids de carbonate de soude. La magnésie a été dosée par différence; mais, pour avoir exactement la silice, après la précipitation du fer par l'hydrosulfate d'ammoniaque, nous avons évaporé à siccité la liqueur contenant la magnésie, et desséché fortement le résidu, que nous avons redissous dans de l'eau acidulée. La petite quantité de silice trouvée dans cette opération, jointe à celle obtenue directement, s'est dissoute complétement dans la potasse.

Deux analyses nous ont donné :

			Oxygène.		Rapport.
Silice	62,58	62,41	32,42		9
Magnésie	35,40	35,49	13,74	14,21	4
Oxyde ferreux	1,98	2,06	0,47		
Eau	0,04	0,04			
	100,00	100,00			

La composition peut être représentée par la formule

$$3\,SiO^3 + 4\,MgO,$$

ou

$$\dot{\dot{\dot{S}}}i^3\,\dot{M}g^4,$$

qui donne les nombres suivants :

Silice	62,64
Magnésie	37,36
	100,00

Cette formule s'accorde très-exactement avec plusieurs des analyses de talc que l'on possédait déjà.

MÉMOIRE SUR L'ACIDE BUTYRIQUE ;

PAR MM. PELOUZE ET GÉLIS (1).

L'acide butyrique a été découvert en 1814, parmi les produits de la saponification du beurre, par M. Chevreul, qui en a décrit l'histoire avec beaucoup de soin dans son ouvrage sur les corps gras d'origine animale. Depuis cette époque, l'acide butyrique n'a été l'objet d'aucun travail de quelque étendue, ce qu'il faut sans doute attribuer à la longueur et à la difficulté de sa préparation qui sont telles, en effet, que l'acide butyrique est encore aujourd'hui l'une des substances que l'on voit le plus rarement dans les laboratoires de chimie.

Toutefois M. Simon a fait connaître quelques-unes des propriétés de l'éther butyrique déjà entrevu par M. Chevreul, et qu'il ne paraît pas d'ailleurs avoir obtenu pur.

M. Bromeis (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, 3e série) a répété, au laboratoire de Giessen, l'analyse du butyrate de baryte sur quelques beaux cristaux de ce sel préparés par M. Chevreul lui-même qui les avait remis à M. Liebig.

D'un autre côté, M. Nœllner a décrit, sous le nom d'*acide pseudo-acétique*, un acide particulier provenant de la fermentation spontanée du tartrate de chaux; et M. Berzelius a reconnu, par l'examen d'un échantillon de pseudo-acétate de plomb que lui avait envoyé M. Nœllner, que l'acide découvert par ce chimiste était un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique. (Voyez *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, par M. Berzelius, traduction française, 1843.)

---

(1) Un extrait étendu de ce Mémoire a été lu à l'Académie des Sciences, le 12 juin 1843.



En répétant les expériences de M. Frémy sur la modification remarquable que le sucre éprouve en présence des membranes animales, et celles de MM. Boutron et Frémy sur la fermentation lactique, nous avons observé plusieurs résultats curieux. Si quelquefois, en effet, la transformation du sucre de lait en acide lactique, sous l'influence du caséum, est simple et complète, le plus souvent, et sans qu'il soit nécessaire d'opérer dans des conditions différentes de celles indiquées par ces habiles chimistes, on observe les réactions les plus compliquées.

Toutes les substances qui peuvent fournir l'acide lactique ont la même composition que cet acide, ou, si elles en diffèrent, c'est uniquement en ce qu'elles contiennent un peu plus ou un peu moins d'eau; la fermentation lactique consiste donc dans un simple changement moléculaire avec ou sans fixation d'eau, mais toujours sans dégagement de gaz; et cependant, dans certains cas, nous l'avons vue devenir effervescente comme la fermentation alcoolique, et, chose remarquable, nous avons constamment retrouvé de l'hydrogène libre parmi les produits gazeux.

Ce fait nous a rappelé une observation de M. Desfosses, restée jusqu'à présent sans explication. Ce chimiste avait constaté l'existence d'un faible dégagement d'hydrogène dans des fermentations analogues; mais comme, dans nos expériences, nous obtenions quelquefois ce gaz en quantité très-grande, nous avons dû rechercher la cause de sa formation, et c'est en nous livrant à cette recherche que nous avons été assez heureux pour découvrir une fermentation nouvelle pendant laquelle, à la place du sucre qui disparaît, nous avons vu se former un des produits de l'organisation des animaux, un des acides du beurre, en un mot, l'acide butyrique même.

Cette observation occupera nécessairement une place importante dans la discussion actuelle sur la formation des

graisses chez les animaux. Sans rien vouloir préjuger des moyens que la nature emploie dans les modifications si nombreuses qu'elle fait subir aux substances alimentaires, nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer que la transformation du sucre en acide butyrique s'effectue sans l'intermédiaire d'aucune élévation considérable de température, sans l'emploi d'aucun de ces réactifs énergiques susceptibles de détruire l'équilibre et la vitalité de l'économie animale, mais que cette transformation a lieu, au contraire, dans des conditions très-simples et avec des matières que la nature vivante nous présente elle-même.

Si ce rapprochement a pour lui quelque apparence de fondement, on conçoit qu'il en pourra être de même des acides gras ordinaires relativement à l'acide butyrique et aux sucres, ainsi qu'à l'amidon, qui se rapproche à tant d'égards de ces derniers corps.

La production de l'acide butyrique, dans les circonstances où nous l'avons observée, est due à une véritable fermentation. Comme l'alcool et l'acide lactique, il prend naissance par la destruction du sucre dissous dans l'eau, sous l'influence d'une matière animale en décomposition et à une température variable entre 10 et 40 degrés. On peut employer indifféremment toutes les matières animales qui produisent la fermentation lactique; mais celles qui nous ont le mieux réussi et que, pour cette raison, nous avons employées dans presque toutes nos expériences, sont le caséum et le gluten de céréales.

La fermentation butyrique est la suite de la fermentation lactique, comme nos expériences le démontrent; nous n'avons donc pu nous occuper de la première sans étudier également la seconde, et cette étude nous a permis de vérifier quelques-unes des opinions émises avant nous, et d'apporter aux procédés connus quelques modifications. Ainsi on sait que, dans la fermentation lactique, il est indispensable que les liqueurs soient constamment neutres

pendant toute la durée de l'opération; il faut donc que les acides qui se produisent soient saturés au fur et à mesure de leur formation; sans cela l'action qu'ils exerceraient sur le ferment pourrait changer complétement la marche des phénomènes. Cette observation importante, qui a été faite pour la première fois par MM. Boutron et Frémy, dans leur travail sur la fermentation lactique, a été complétement confirmée par nos recherches; mais nous avons cru utile de substituer le carbonate de chaux au bicarbonate de soude, que ces deux chimistes conseillaient d'employer. C'est que la saturation par le bicarbonate de soude a l'inconvénient de forcer l'opérateur à une continuelle surveillance; un excès de ce sel pourrait nuire, il faut donc l'ajouter successivement et seulement lorsque la liqueur a repris de l'acidité; le carbonate de chaux, au contraire, à cause de son insolubilité dans l'eau, peut être employé en une seule fois au début de l'opération, et sa présence, même en grand excès, ne nuit en rien aux résultats, et il ne prend part à la réaction qu'au fur et à mesure du besoin.

Afin de rendre plus nets et plus faciles à comprendre les résultats auxquels nous sommes arrivés, nous croyons utile de décrire, avant d'aller plus loin, la méthode de préparation que l'on peut employer pour se procurer de l'acide butyrique. Cette description nous fournira l'occasion d'examiner les principales altérations que les sucres éprouvent avant d'arriver à cet état, car la fermentation butyrique se forme par la destruction de l'acide lactique, et en partant du sucre on n'arrive à la transformation, qui fait le principal objet de ce Mémoire, qu'après avoir étudié plusieurs modifications successives.

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique : on en obtient avec les sucres incristallisables, le sucre mamelonné, le sucre cristallisable, la lactine et la

dextrine ; le sucre de fécule est la moins coûteuse de toutes ces substances, aussi lui avons-nous donné la préférence, et tous les détails qui suivent se rapportent à une expérience dans laquelle on avait employé ce dernier sucre.

1°. On prend un poids connu de sucre, et on le dissout dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir une dissolution marquant 8 à 10 degrés au pèse-sirop de Baumé ;

2°. On ajoute à cette liqueur une quantité de craie, représentant environ la moitié du poids du sucre employé (nous avons dit que cette craie est destinée à saturer tous les acides qui plus tard prendront naissance) ;

3°. On ajoute une quantité de caséum ou de glutine, représentant à l'état sec 8 ou 10 pour 100 environ du poids du sucre contenu dans la dissolution.

Le mélange ainsi préparé, on le place dans un endroit chaud, et les résultats que l'on obtient sont les mêmes, soit que le flacon reste ouvert, soit que l'on adapte à son col un bouchon muni d'un tube plongeant dans le mercure et recourbé de manière à permettre de recueillir les gaz qui se dégagent pendant l'opération.

La liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité ; elle devient visqueuse, et elle acquiert une odeur particulière qui rappelle celle du lait aigri ; la saveur sucrée disparaît peu à peu, la viscosité augmente pendant quelques jours ; quelquefois même, lorsque l'opération marche avec lenteur, elle devient tellement grande, que l'on peut renverser les flacons sans qu'il y ait écoulement du liquide. Le mélange a alors acquis deux caractères qu'il ne possédait pas auparavant : l'alcool en sépare abondamment une matière molle et gluante qui possède presque tous les caractères de la gomme ; et l'acétate de plomb, qui était sans action sur la liqueur au début de l'expérience, la précipite alors abondamment. Le sucre a éprouvé alors la fermentation visqueuse.

Peu à peu la viscosité diminue, le mélange perd les propriétés que nous venons de mentionner, les gaz se dégagent

en plus grande quantité, la craie se dissout sensiblement, des cristaux se forment et nagent dans le liquide, et bientôt, leur volume venant à augmenter, tout se prend en masse; cette masse est presque entièrement formée de lactate de chaux.

Si l'on pousse plus loin les décompositions, on voit les cristaux de lactate de chaux se redissoudre, la liqueur reprend sa limpidité première; et après plusieurs semaines, et lorsque tout dégagement de gaz a cessé, l'opération est terminée et la liqueur ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux.

Les phénomènes que l'on observe pendant la fermentation butyrique ne sont pas toujours si nets et si tranchés que nous venons de les représenter; très-souvent les décompositions, au lieu d'être successives, sont simultanées, sans qu'il soit possible alors d'en régler la marche. Le temps nécessaire à l'accomplissement de toutes ces métamorphoses est également très-variable; quoi qu'il en soit, il est toujours assez long. Nous avons eu des fermentations qui n'ont exigé que six semaines pour être terminées; d'autres ont exigé trois mois et plus. Quand les fermentations languissent au début, il est souvent nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de ferment. Ayant cru remarquer que les transformations du sucre s'effectuaient d'autant plus facilement que nous opérions sur des masses plus considérables, nous avons soumis à la fermentation des quantités de sucre telles que nous avons pu nous procurer jusqu'à 20 ou 25 kilogrammes de butyrate de chaux.

Nous croyons utile de faire remarquer que dans toutes les expériences où nous avons employé le sucre, soit cristallisable, soit mamelonné, la fermentation visqueuse a précédé la fermentation lactique. La succession de ces deux réactions avait échappé aux chimistes qui, avant nous, se sont occupés du même sujet, et l'on était même loin de soupçonner que sous certaines influences la matière visqueuse

peut donner de l'acide lactique. Il semble donc que le sucre, avant de devenir acide lactique, doit donner naissance à un corps de la formule $C^{24} H^{10} O^{10}$, qui, en se dédoublant, produit l'acide lactique. On sait que cette formule appartient à la matière visqueuse et au sucre de lait; et ce dernier, comme le prouve du reste la fermentation du lait de vache, passe directement à l'état d'acide lactique (1), sans modification intermédiaire.

On avait pensé jusqu'ici que le caséum ne déterminait la fermentation lactique que lorsqu'il avait été exposé, pendant un certain temps, à l'influence oxygénante de l'atmosphère. Le point d'altération convenable à la réussite de l'opération paraissait même assez difficile à saisir. Cependant nous avons employé dans nos expériences presque tous les fromages mous du commerce, et tous nous ont fourni à peu près les mêmes résultats, quel que fût leur état d'altération. Très-souvent nous nous sommes servis du fromage blanc des marchés, qui sert dans la peinture, et qu'on prépare, comme l'on sait, avec le lait écrémé, mais nous l'avons aussi très-souvent remplacé par les fromages de Brie, de Marolles, de Géromé, etc.

Ici nous entrerons dans quelques détails : On sait que 1 litre de lait de vache contient environ 45 grammes de caséum sec; il suffit, lorsque l'on veut opérer de cette manière, de dissoudre chaque kilogramme de sucre dans 1 litre à 1 $\frac{1}{2}$ litre de lait, et d'ajouter la quantité d'eau voulue pour que la dissolution marque 10 degrés au pèse-sirop. La lactine, nous l'avons dit, se comporte, à peu de chose près, comme le sucre; ainsi sa présence ne change

---

(1) On admet généralement que la mannite est un des produits essentiels de la fermentation visqueuse et que sa production accompagne constamment celle de la matière gommeuse. Cependant nous n'avons jamais pu constater la présence de ce corps dans les produits de nos fermentations, quoique nous l'y ayons recherchée avec soin.



rien à la réaction, seulement elle augmente la quantité des produits.

Quand nous avons employé le gluten, nous l'avons préparé par les procédés ordinaires, en soumettant à l'action continuée d'un filet d'eau un nouet rempli de farine de froment. C'est la matière que nous obtenions pour le résidu dans le nouet qui nous servait à déterminer d'abord la fermentation lactique, puis la fermentation butyrique (1). Nous nous appesantissons sur ces détails parce qu'ils font voir que le gluten par lui-même peut déterminer ces deux fermentations, faits qui ne paraissent pas avoir été admis par les auteurs qui se sont occupés de la production de l'acide lactique, puisqu'on l'attribue exclusivement à la diastase lorsqu'elle a lieu sous l'influence des graines.

Il résulte bien évidemment de tout ce qui a été dit jusqu'à présent, que l'acide butyrique est le produit dans lequel en dernier lieu se transforment tous les autres. Cependant nous devons répondre à une objection qui nous a été faite : comme nous employons souvent dans nos expériences le caséum comme ferment, on a pensé que peut-être l'acide butyrique que nous obtenions provenait du ferment lui-même; il nous sera facile de répondre à cette remarque : 1° Le fromage n'est pas la seule matière animale avec laquelle on puisse obtenir de l'acide butyrique, nous en avons obtenu avec le gluten; 2° le caséum fournit encore de l'acide butyrique lorsqu'il a été complétement privé de graisse; 3° le beurre contenu dans le fromage ne contient guère plus de 2 pour 100 de son poids de butyrine; et dans plusieurs expériences nous avons obtenu une quantité d'acide butyrique représentant plus du quart du poids du sucre employé.

---

(1) Une partie du gluten que nous avons employé nous avait été donnée par MM. Saint-Étienne mécaniciens, inventeurs d'appareils au moyen desquels ils retirent l'amidon des céréales sans avoir recours au pourrissage.

Nous avons aussi examiné si, pendant la réaction que nous venons d'étudier, il ne se forme pas d'autres produits que ceux que nous avons indiqués jusqu'à présent. Dans ce but, nous avons distillé une partie de la liqueur pour en séparer les produits volatils: le liquide distillé ne contenait que des traces d'alcool et une autre matière odorante, dont la quantité était si petite que, même dans des opérations faites sur une grande échelle, il nous a été impossible d'en retirer assez pour en faire l'analyse, et nous ne pouvons dire, quant à présent, si cette matière provient de l'altération du sucre ou de l'altération du ferment. Quant aux produits fixes qui sont restés dans la cornue, ils ne contenaient que du butyrate de chaux mêlé à des quantités variables de lactate de chaux et à des traces d'acétate de la même base. L'alcool et l'acide acétique sont bien évidemment des produits accidentels; l'acide butyrique est le produit principal.

Maintenant que nous nous sommes occupés des composés fixes et volatils qui se forment en même temps que l'acide butyrique, nous allons parler des produits gazeux qui accompagnent sa formation.

Ces produits gazeux sont l'acide carbonique et l'hydrogène.

Nous avons dit, en commençant ce Mémoire, que c'est la grande quantité d'hydrogène qui existait dans les gaz soumis à l'analyse qui nous a donné l'idée de rechercher dans les liqueurs d'autres produits que l'acide lactique. En effet, la proportion d'hydrogène qui s'y dégage est très-considérable, et sa quantité va en croissant à mesure que l'opération avance. Faible d'abord, elle ne représente que les 10 ou 15 centièmes de la totalité des gaz qui se dégagent pendant les quinze premiers jours, mais la proportion ne tarde pas à augmenter, et nous avons trouvé jusqu'à 55 et 60 pour 100 d'hydrogène dans les mélanges gazeux que nous avons analysés.

Cependant, malgré ces faits, nous n'affirmerons pas que

cet hydrogène provenait de la réaction qui a donné naissance à l'acide butyrique, parce que le plus fort dégagement d'hydrogène observé ne nous a pas paru correspondre à la plus abondante formation d'acide butyrique. C'est un point de notre travail qui exige de nouvelles recherches, et que nous examinerons aussitôt que la saison nous permettra de reprendre nos expériences avec facilité.

L'extraction de l'acide butyrique du butyrate de chaux est facile; voici comment on l'exécute :

On délaye 1 kilogramme de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau, à laquelle on ajoute 300 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce; on introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ 1 kilogramme de liquide distillé; ce liquide est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la formation de deux liquides de densité différente : celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique; le plus dense contient les autres matières.

On enlève le liquide le plus léger et on le soumet à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières proportions qui passent dans les récipients sont plus ou moins aqueuses; le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement à 164 degrés, terme auquel la température reste presque tout à fait stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus qu'une petite quantité d'acide mêlée d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux.

L'acide maintenu pendant quelque temps à l'ébullition pour le dépouiller de quelques traces d'acide chlorhydrique,

est distillé de nouveau. Il est alors parfaitement pur (1).

Les premières portions distillées ne sont pas perdues, elles servent à la préparation des butyrates, ou bien, mêlées à du chlorure de calcium, on en retire une nouvelle quantité d'acide butyrique concentré.

M. Chevreul n'a pas analysé l'acide butyrique à l'état libre, mais seulement en combinaison avec les oxydes métalliques, et il a déduit de ses analyses la formule atomique $C^8 H^{11} O^3$, pour l'acide réel, tel qu'il existe dans les butyrates anhydres, par exemple, dans celui de plomb.

M. Berzelius a proposé de substituer à la formule précédente la formule $C^8 H^{10} O^3$, dans le but de faire disparaître le nombre impair d'atomes d'hydrogène qu'elle présente.

M. Bromeis (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, 3e série) a été conduit à un résultat différent. Il a admis la formule $C^8 H^{12} O^3$.

Nous croyons pouvoir affirmer qu'aucune de ces trois formules n'est exacte et qu'il faut les remplacer par les nombres atomiques $C^8 H^{14} O^3$, $H^2 O$, qui représentent l'acide butyrique monohydraté. Les analyses qui ont servi à établir cette composition ont été faites avec soin et contrôlées par beaucoup de moyens divers. Elles sont en harmonie avec la constitution du butyrate d'argent, de l'éther butyrique et du butyrate de méthylène (2).

Nous nous hâtons d'ajouter que M. Chevreul avait mis hors de doute le rapport de 1 à 3 entre l'oxygène des bases et celui de l'acide butyrique dans la série des butyrates neu-

---

(1) On reconnaît facilement la présence de l'acide acétique dans l'acide butyrique en neutralisant cet acide par le carbonate de potasse et chauffant le sel qui en résulte avec de l'acide arsénieux. Leur plus faible proportion d'acide acétique est indiquée par l'odeur si caractéristique de l'alcarsine. Lorsque l'acide butyrique a été retiré du butyrate de chaux cristallisé à chaud, il ne renferme plus une trace d'acide acétique.

(2) L'acide butyrique libre est isomère avec l'éther acétique et l'aldéhyde. Nous avons vainement tenté de le produire avec la première de ces deux substances.



tres, et qu'il avait également rendu probable l'existence de 8 atomes de carbone dans chaque atome d'acide.

Les propriétés de l'acide butyrique libre ont été décrites avec une grande exactitude et le plus grand soin par M. Chevreul, de sorte qu'il nous a été facile de nous convaincre de l'identité des acides provenant, d'une part, de la saponification du beurre, d'une autre part, de la fermentation du sucre. Toutefois, pour ne laisser subsister aucun doute à cet égard dans notre esprit, nous avons comparé notre acide avec une certaine quantité d'acide butyrique que nous avons, à cet effet, extrait du beurre. Nous n'avons pu observer la plus légère différence entre les acides préparés de l'une et de l'autre manière.

L'acide butyrique est un liquide parfaitement incolore, d'une transparence parfaite, d'une grande mobilité, d'une odeur qui rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et du beurre fort. Il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 164 degrés, sous la pression ordinaire, et distille sans altération sensible. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Un froid prolongé de — 20 degrés ne fait pas changer d'état l'acide butyrique; sa saveur est fortement acide et brûlante. Il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus puissants.

Sa densité est de 0,963 à + 15 degrés.

M. Barreswil a reconnu que l'acide butyrique concentré jouit de la propriété remarquable de dissoudre en proportion considérable les corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge, les huiles fixes, etc.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide butyrique, à la température ordinaire; ce n'est que sous l'influence d'une chaleur élevée que l'on voit apparaître des signes de décomposition; encore la plus grande partie de l'acide butyrique passe-t-elle à la distillation.

Nous avons déterminé plusieurs fois la densité de vapeur de l'acide butyrique, et l'avons constamment trouvée plus forte que ne l'indique le calcul, en supposant que l'équivalent de cet acide représente 4 volumes de vapeur. Nous ne savons à quelle cause il faut attribuer ces différences qui sortent des limites ordinaires; elles se sont reproduites sur les échantillons d'acide les plus purs venant de sources différentes et à des températures qui ont varié de 180 à 215 degrés; cependant l'acide paraît se conserver intact, même à cette dernière température.

La densité théorique est 3,09 lorsqu'on la déduit de la formule $C^8H^{14}O^3$, H^2O, en admettant que cette quantité représente 4 volumes de vapeur. Nous avons trouvé comme maximum, 3,37, et comme minimum, 3,23. Malgré cela, nous pensons que la molécule de l'acide butyrique, comme celle de la plupart des autres acides, représente 4 volumes de vapeur.

L'acide butyrique à son maximum de concentration a donné à l'analyse les résultats suivants :

1°. 0,415 d'acide = 0,828 d'acide carbonique et 0,345 d'eau. En adoptant pour équivalent du carbone le nombre 75, et pour celui de l'hydrogène le nombre 12,5, on trouve pour résultat de l'analyse précédente 54,40 de carbone et 9,22 d'eau.

2°. 0,710 d'acide = 1,411 d'acide carbonique, ou 54,19 pour 100 de carbone et 0,576 d'eau = 9,00 pour 100 d'hydrogène.

3°. 0,801 d'acide = 1,600 d'acide carbonique, ou 54,47 de carbone et 0,657 d'eau représentant 9,10 d'hydrogène.

La formule $C^8H^{16}O^4$ correspond à 54,54 de carbone, 9,07 d'hydrogène et 36,39 d'oxygène.

Le butyrate d'argent, dont la composition est indiquée ci-après, a été obtenu par la double décomposition d'une solution aqueuse de butyrate de potasse et de nitrate d'ar-

gent pur. Il a été bien lavé à l'eau distillée froide et séché à une température comprise entre 100 et 120 degrés.

1°. 1,0105 de butyrate d'argent sec a laissé, en se décomposant par la chaleur, 0,560 d'argent métallique; ce résultat porte à 987,1 le poids de l'équivalent de l'acide butyrique.

2°. 2,442 du même sel ont laissé un résidu d'argent pesant 1,352, d'où l'on déduit pour l'équivalent de l'acide le nombre 989,7.

La formule	C^8..... =	600,0	
	H^{14}.... =	87,5	
	O^3..... =	300,0	
	donne	987,5	pour l'équivalent.

D'une autre part, 1,227 de butyrate d'argent ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,3995 d'eau et 1,099 d'acide carbonique, ou 3,61 d'hydrogène et 24,42 de carbone.

Les résultats précédents sont en harmonie avec la formule AgO, $C^8H^{14}O^3$, car cette formule indique pour l'équivalent de l'acide butyrique anhydre le nombre 987,5 et les nombres 3,58 et 24,59 pour les quantités d'hydrogène et de carbone.

Le chlore altère rapidement l'acide butyrique. Lorsqu'on laisse tomber quelques gouttes de ce liquide dans un flacon rempli de chlore sec, on remarque aussitôt la production d'une grande quantité d'acide chlorhydrique et les parois du flacon se recouvrent d'une multitude de cristaux baignés par un liquide visqueux légèrement coloré en jaune. Ces cristaux renferment de l'acide oxalique; le liquide est un acide particulier contenant du chlore au nombre de ses éléments.

Un bon moyen de préparer cet acide consiste à introduire une quarantaine de grammes d'acide butyrique concentré dans le tube à boule de Liebig et à y faire passer un courant de chlore sec. Si le soleil est ardent, le chlore est absorbé

en totalité, quelle que soit la rapidité avec laquelle on le dégage ; le liquide répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et après un certain temps il se colore en jaune verdâtre. Au bout de quelques jours, l'absorption du chlore devient lente et difficile, la liqueur conserve longtemps, même au soleil, sa couleur jaune ; si on la porte alors à une température de 80 à 100 degrés, on en peut chasser tout l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique sec, et on obtient pour résidu un acide chloré qui jouit des propriétés suivantes.

Il est liquide, incolore, visqueux, plus dense que l'eau, d'une odeur particulière qui a quelque analogie avec celle de l'acide butyrique. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool. La potasse, la soude, l'ammoniaque forment avec lui des sels très-solubles dans l'eau.

Soumis à l'action de la chaleur, la plus grande partie distille sans altération ; mais quelque précaution que l'on prenne, une certaine quantité se détruit, ce qu'on reconnaît à un dégagement assez considérable d'acide chlorhydrique et à un changement manifeste dans l'odeur du produit de la distillation ; cette décomposition a lieu à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide butyrique.

L'acide butyrique chloré brûle avec une flamme verte et en répandant une grande quantité d'acide chlorhydrique.

L'acide butyrique chloré a été soumis à l'analyse : 0,800 d'acide chloré nous ont donné 0,904 d'acide carbonique et 0,290 d'eau pour 100.

Carbone......	=	30,79
Hydrogène....	=	4,02

La formule $C^8 H^{10} Cl^4 O^3, H^2 O$ représente 1 atome d'acide butyrique qui a gagné 4 atomes de chlore en perdant 4 at. d'hydrogène, et donne 30,61 de carbone et 3,82 d'hydrogène. Ces nombres sont assez rapprochés de ceux de l'expérience

pour qu'il nous semble permis d'adopter la formule précédente.

D'un autre côté, 100 parties d'acide butyrique nous ont donné dans plusieurs expériences 173, 175, 176 d'acide chloré, et la formule précédente en exige 178.

L'acide butyrique chloré dissous dans l'alcool et traité à une douce chaleur par l'acide sulfurique donne naissance à un liquide d'une odeur éthérée, à peine soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, et qui ne disparaît pas dans une solution froide de potasse caustique. Ce liquide, bien lavé et distillé avec de l'eau, a donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre 39,40 de carbone et 4,95 d'hydrogène ; ces nombres sont en harmonie avec la formule

$$C^4H^{10}O, C^8H^{10}Cl^4O^3$$

qui représente l'éther butyrique chloré.

Nous avions d'abord pensé que l'acide dont il vient d'être fait mention était le seul composé chloré résultant de l'action du chlore sur l'acide butyrique ; mais vers la fin de l'été dernier, nous avons reconnu que sous l'influence très-prolongée de la lumière directe du soleil, il se produit, bien qu'avec une extrême lenteur, un autre acide blanc, solide, qui se dépose dans la liqueur et finit par la faire prendre en une masse blanche solide. Cette masse tout entière, étant fortement comprimée dans du papier brouillard et dissoute dans l'éther, laisse déposer peu à peu le nouvel acide (1).

Cet acide cristallise en prismes obliques à base rhombe ; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; il entre en fusion vers 140 degrés, et distille plus tard sans altération apparente.

(1) L'acide oxalique dont nous avons signalé la formation, lorsqu'on laisse tomber quelques gouttes d'acide butyrique dans un flacon rempli de chlore et exposé à un soleil ardent, ne se retrouve pas dans les acides chlorés que l'on prépare en recevant le chlore dans l'acide butyrique.

0,982 de cet acide ont donné 0,161 d'eau et 0,786 d'acide carbonique, nombres qui correspondent à la formule $C^8H^6Cl^8O^3$, H^2O, dans laquelle 8 atomes d'hydrogène de l'acide butyrique sont remplacés par un nombre égal d'atomes de chlore.

Dissous dans plusieurs fois son poids d'alcool, l'acide *butyrique quadrichloré* forme immédiatement avec l'acide sulfurique concentré une masse solide cristalline qui se fluidifie, par l'application d'une faible chaleur, et se partage en deux liquides, dont l'un, très-dense, nous paraît devoir être considéré comme de l'éther butyrique quadrichloré $C^4H^{10}O$, $C^8H^6Cl^8O^3$.

Cet éther est à peine soluble dans l'eau, soluble en proportion considérable dans l'alcool et l'éther sulfurique, d'une odeur éthérée qui rappelle celle des éthers butyrique et butyrique chloré.

Il brûle avec une flamme verte, en répandant des fumées blanches d'acide chlorhydrique.

Les deux acides dont nous venons de signaler l'existence ne sont pas sans doute les seuls que le chlore puisse produire dans son contact avec l'acide butyrique; nous nous proposons de revenir sur cette question, et de soumettre les acides butyriques chlorés à un examen plus approfondi.

L'histoire des trois acides dont nous venons de parler ($C^8H^{14}O^3$, H^2O), ($C^8H^{10}Cl^4O^3$, H^2O), ($C^8H^6Cl^8O^8$, H^2O) présente un trait trop remarquable pour ne pas être rapporté ici. Ils ont une odeur qui, à l'intensité près, est à peu près semblable. Ils forment avec l'oxyde d'argent des précipités, tous trois également très-peu solubles dans l'eau, et tous trois enfin jouissent d'un pouvoir éthérifiant également prononcé.

L'iode se dissout à chaud dans l'acide butyrique et s'en sépare par le refroidissement. La réaction entre ces deux corps est très-lente et très-difficile. On remarque cependant

la production d'une petite quantité de gaz acide hydriodique.

Nous avons peu de chose à ajouter aux observations de M. Chevreul sur les combinaisons de l'acide butyrique avec les bases. S'il nous était resté quelques doutes sur l'identité de l'acide butyrique extrait du beurre avec l'acide butyrique provenant de la décomposition du sucre, ces doutes auraient disparu par l'identité même de nos résultats avec ceux de M. Chevreul.

Le butyrate de chaux est soluble en quantité assez considérable dans l'eau froide; cette solubilité diminue à mesure que la température de la dissolution s'élève, et, quand celle-ci est arrivée au terme de l'ébullition, la presque totalité du sel se sépare sous forme de prismes transparents. Cette propriété a été signalée par M. Chevreul; nous l'avons constatée sur le butyrate de chaux provenant directement d'une fermentation butyrique, et sur le même sel à l'état de pureté.

Le butyrate de chaux perd assez facilement son eau de cristallisation, et se prête bien à la détermination de la capacité de saturation de l'acide butyrique. 2,680 de ce sel desséché à 140 degrés ont donné 1,710 de sulfate de chaux, représentant 0,710 de chaux, d'où l'on déduit, pour l'équivalent de l'acide anhydre, le nombre = 987,7.

Soumis à la distillation sèche, il donne, entre autres produits, une proportion considérable d'une huile volatile odorante qui présente une odeur d'huile essentielle de labiées. La production de cette huile a été signalée par M. Chevreul (1).

Le butyrate de baryte cristallise avec facilité en longs prismes aplatis, d'une transparence parfaite, contenant 4 atomes d'eau de cristallisation ou 18,83 pour 100. Soumis

(1) M. Chancel, à qui nous avons remis une grande quantité de butyrate de chaux, fera bientôt connaître des recherches très-étendues sur la *butyrone*.

à l'action d'une température inférieure à 100 degrés, il fond en un verre transparent, sans rien perdre de son poids. Il produit à la surface de l'eau les mêmes mouvements que le camphre, et avec une intensité au moins égale. Cette propriété avait encore été signalée par M. Chevreul. On la retrouve avec la même intensité dans les butyrates de chaux, de magnésie, de potasse, etc.

Le butyrate de potasse est déliquescent, mais beaucoup moins que l'acétate de la même base. Il produit, dans les sels d'argent et de protoxyde de mercure, des paillettes blanches, brillantes, qui ressemblent beaucoup aux précipités formés par l'acétate de potasse dans les mêmes sels.

Le butyrate d'argent peut être lavé et séché avec facilité. C'est le sel qui se prête le mieux à l'analyse. Sa décomposition par la chaleur a lieu sans déflagration. Le résidu d'argent qu'il laisse par la calcination est parfaitement blanc et pur dans les parties qui sont en contact avec l'air; mais, pour obtenir un résultat exact, il faut dissoudre le métal dans l'acide azotique, et calciner de nouveau avec précaution, parce qu'une petite quantité de charbon cachée sous la couche d'argent échappe toujours à la combustion.

Le butyrate de plomb, qu'on obtient en versant de l'acide butyrique dans une dissolution d'acétate de plomb, se précipite sous la forme d'un liquide incolore, d'une grande densité. Il se maintient tel pendant longtemps. On le lave avec facilité par décantation. Séché à 130 degrés, il est formé de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent d'oxyde de plomb.

Le butyrate de cuivre est très-peu soluble dans l'eau; on peut l'obtenir directement ou par double échange en versant un sel de cuivre dans une dissolution de butyrate de potasse. Il se forme un précipité d'un vert bleuâtre, que l'on peut faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante. Ce sel a pour formule

$$CuO,\ C^{8}H^{14}O^{3};\ 2H^{2}O.$$

La chaleur lui fait perdre un de ces atomes d'eau; l'autre résiste et ne s'en va qu'alors que le sel même se décompose.

Le butyrate de magnésie est très-soluble dans l'eau. Il cristallise en belles lames blanches, présentant l'aspect micacé de l'acide borique, et contenant 5 atomes d'eau, que la chaleur lui fait perdre facilement.

Le butyrate d'ammoniaque est déliquescent, comme celui de potasse.

Les phénomènes que présente l'acide butyrique avec l'alcool, l'esprit de bois et la glycérine, sont fort curieux.

L'éthérification directe de l'alcool par l'acide butyrique ne s'effectue qu'avec une certaine difficulté; mais lorsqu'on ajoute au mélange de ces deux substances une certaine quantité d'acide sulfurique, la formation de l'éther butyrique est pour ainsi dire instantanée. Met-on en contact, par exemple, 100 grammes d'acide butyrique avec 100 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et se partage aussitôt en deux liquides d'inégale densité. Le plus léger n'est autre chose que l'éther butyrique même, dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide butyrique employé.

Mais un fait plus curieux encore, c'est que la présence d'une quantité d'eau, même très-considérable, n'apporte aucun obstacle à l'éthérification. C'est ainsi que, dans l'exemple que nous venons de citer, la proportion de l'eau peut être élevée bien au delà du poids de l'acide sulfurique, sans que pour cela on voie diminuer l'aptitude vraiment extraordinaire de cet acide à l'éthérification de l'alcool. On ne pourrait pas citer un seul autre cas d'une formation aussi prompte et aussi facile d'un éther composé.

On comprend toute l'importance des faits précédents dans la discussion des phénomènes de l'éthérification, tout l'appui qu'ils viennent prêter aux vues ingénieuses de M. Mitscherlich sur l'une des théories les plus délicates de la chimie organique.

L'éther butyrique obtenu comme il vient d'être dit n'a plus besoin, pour être purifié, que d'être lavé avec de l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation.

Voici quelles sont ses propriétés principales : il est liquide, incolore, très-mobile, très-inflammable, d'une odeur agréable qui a quelque analogie avec celle de l'ananas. Il est peu soluble dans l'eau, soluble sans limites dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 110 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,04. Quatre volumes de cette vapeur représentent une molécule d'éther.

Les alcalis, même bouillants, ne le décomposent qu'avec lenteur. Il donne alors les produits ordinaires de la décomposition des éthers composés.

L'éther butyrique a pour formule

$$C^8H^{14}O^3,\ C^4H^{10}O.$$

Le butyrate de méthylène se prépare avec la même facilité que l'éther butyrique, et on le purifie par un procédé semblable. Le mélange d'acide butyrique avec l'esprit de bois et l'acide sulfurique donne lieu sur-le-champ à la formation et à la séparation d'une quantité considérable de butyrate de méthylène.

L'éther butyrique de l'esprit de bois a pour formule

$$C^8H^{14}O^3,\ C^2H^6O.$$

Il est liquide, incolore, inflammable, d'une odeur particulière qui a quelque analogie avec celle de l'alcool méthylique. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble sans limite dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 102 degrés. La densité de sa vapeur est de 3,52; sa molécule représente 4 volumes de vapeur.

La facilité tout à fait extraordinaire avec laquelle l'acide butyrique éthérifie l'alcool et l'esprit de bois, sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, nous a engagés à tenter quelques combinaisons du même

ordre sur des substances qu'on s'accorde généralement à considérer comme appartenant à la *série des alcools;* telles sont particulièrement l'huile essentielle de pommes de terre, l'éthal et la glycérine. L'étude des produits de ces réactions fera partie d'un second Mémoire que nous nous proposons de publier. Nous nous bornerons aujourd'hui à présenter quelques observations relatives à l'action de l'acide butyrique sur la glycérine.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de ces deux substances et d'acide sulfurique concentré, et qu'on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, on voit aussitôt se séparer de la liqueur une huile légèrement jaunâtre qu'on peut laver avec de grandes quantités d'eau, car elle n'est pas ou elle n'est qu'excessivement peu soluble dans ce liquide.

Cette matière grasse est soluble en toutes proportions dans l'alcool concentré et dans l'éther d'où l'eau la sépare avec facilité.

Saponifiée par de la potasse caustique, on en retire de l'acide butyrique et de la glycérine. Sa formation a lieu à la température ordinaire, lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'eau sépare aussitôt de ce mélange une quantité considérable de la nouvelle matière grasse.

La formation de cette substance, sa conversion par les alcalis hydratés en acide butyrique et en glycérine, et quelques autres circonstances encore, nous portent à la considérer comme la même matière grasse que M. Chevreul a découverte dans le beurre, et qu'il a nommée *butyrine*. Toutefois nous n'émettons cette opinion qu'avec beaucoup de réserve; car, d'une part, la butyrine n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté, sa composition élémentaire est inconnue; et, d'une autre part, si la glycérine hydratée ou dans le sulfoglycérate de chaux est bien connue, les nombres qui expriment la quantité d'eau qu'elle doit perdre en

s'unissant aux acides pour former les matières grasses neutres, ne sont peut-être pas encore bien fixés, ce qu'il faut surtout attribuer au poids toujours très-considérable de l'équivalent des corps gras neutres.

Une étude comparative de la butyrine extraite du beurre et de la matière dont nous venons de parler pourra seule permettre de résoudre la question intéressante de l'identité ou de la dissemblance de ces deux substances.

L'acide butyrique mêlé avec la glycérine nous a donné depuis 60 jusqu'à 70 pour 100 de son poids de la nouvelle matière. Nous avons reconnu dans cette matière la présence d'une faible quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. D'un autre côté, nous l'avons toujours vue odorante et d'une saveur âcre. Nous ignorons encore s'il faut attribuer ces diverses circonstances à la formation de quelque matière étrangère qui prendrait naissance en même temps que la butyrine. C'est ce que nous apprendra sans doute une étude plus approfondie de cette substance.

Nota. L'acide butyrique se congèle entièrement et cristallise en larges lames, incolores et transparentes, lorsqu'on l'expose au froid produit par un mélange d'acide carbonique et d'éther.

RECHERCHES SUR LA QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE CONTENUE DANS L'AIR DE LA VILLE DE PARIS;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Ce Mémoire a pour objet de rechercher si le fait d'une grande population peut augmenter d'une quantité très-sensible la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air.

La méthode que j'ai adoptée pour doser l'acide carbonique a pour base celle qui a été proposée par M. Brunner. On sait que cette ingénieuse méthode consiste à faire passer, à l'aide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé d'air sec, par un système de tubes absorbants aptes à retenir l'acide carbonique. L'aug-

mentation de poids des tubes absorbants donne le poids de l'acide (1). Mais avant d'exposer les résultats obtenus en opérant dans la ville de Paris, il me semble convenable de chercher à évaluer la quantité d'acide qui s'y produit journellement.

Cet examen n'est pas un objet de pure curiosité; c'est, à mon avis, le moyen le plus propre de juger si réellement la respiration, la combustion, peuvent affecter la composition de l'atmosphère aussi rapidement qu'on le pense assez communément. On conçoit, en effet, que ces deux causes, qui tendent à transformer l'oxygène de l'air en acide carbonique, doivent être d'autant plus manifestes qu'elles s'exercent sur un espace assez limité, habité par une nombreuse population. J'ai, d'ailleurs, peu de tendance à envisager la question d'une manière plus générale, en recherchant, comme l'ont fait Prévost, Dalton et quelques autres physiciens, dans quelles limites les animaux qui respirent, les combustibles que l'on brûle à la surface du globe, peuvent changer le rapport qui existe entre les éléments de l'air. Les données du problème me paraissent trop incertaines, trop vagues. La population de la terre, on la connaît mal; on n'a aucune idée du nombre des animaux qui l'habitent. Dans toutes les appréciations de ce genre, on n'a tenu aucun compte de la population maritime, et cependant, comme l'a fait observer M. de Humboldt, la surface des mers représente presque les trois quarts de la surface totale du globe. Ce qui paraît impossible pour le monde entier est peut-être abordable lorsqu'il s'agit de la population d'une grande cité.

---

(1) J'ai ajouté à l'aspirateur un tube de Mariotte pour régulariser l'écoulement. Comme absorbants, j'ai fait usage de petits fragments de ponce, imbibés d'acide sulfurique concentré, ou d'une dissolution de potasse. Depuis cette époque, la ponce a été généralement adoptée; l'usage en est tellement répandu aujourd'hui dans les laboratoires, que je me crois dispensé d'indiquer ici la préparation que l'on fait subir à la pierre ponce avant de l'introduire dans les tubes absorbants.



La quantité de gaz acide carbonique, produite en vingt-quatre heures par un individu, est, suivant M. Dumas, d'environ 370 litres (1). La population intra-muros de Paris étant de 909 126 habitants, doit produire dans le même espace de temps 336 377 mètres cubes d'acide carbonique.

Pour déterminer l'acide carbonique formé à Paris par la respiration des chevaux, j'ai cherché d'abord à fixer d'une manière approximative le nombre de ces animaux, en partant de la consommation du fourrage. On trouve, dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, qu'il est entré à Paris en 1838,

8,673,497 bottes de foin, la botte pesant..........	5k,2
12,155,423 bottes de paille, la botte pesant.........	5 ,2
1,062,521 hectolitres d'avoine, l'hectolitre pesant....	45 ,0

La consommation par vingt-quatre heures du même fourrage a donc été :

Foin..........	123 668 kilog.
Paille.........	173 173
Avoine.........	130 996

En prenant pour la nourriture du cheval la ration assignée actuellement par l'Administration de la Guerre aux chevaux de troupes de la cavalerie de réserve, savoir :

Foin 4 kilog., Paille 4 kilog., Avoine 4k.,20

on trouve qu'en 1838 il existait à Paris :

30 892 chevaux, nombre déduit de la consommation du foin.
31 189 chevaux, nombre déduit de la consommation de l'avoine.
34 635 chevaux, nombre déduit de la consommation de la paille.

Le nombre qui résulte de la consommation de la paille est évidemment trop élevé, la paille qui passe par l'octroi n'étant pas exclusivement employée comme fourrage.

(1) Lorsque ce Mémoire a été rédigé, on ne possédait pas encore les précieuses recherches faites sur la respiration de l'homme, par MM. Andral et Gavarret et par M. Scharling.



En cherchant par les mêmes moyens, pour des années antérieures à 1838, le nombre de chevaux existant à Paris, on trouve des chiffres sensiblement plus forts. En prenant pour base la consommation moyenne des fourrages durant les années 1825, 1826, 1827,

La ration de foin donne...	33 298 chevaux.
La ration d'avoine donne...	33 920

Il ne faudrait pas se hâter de conclure, en présence de ces résultats, que la population chevaline a diminué depuis 1826; on a tout lieu de supposer le contraire. Quant à la diminution évidente qui s'est fait sentir dans la perception des droits, elle provient de l'usage qui se répand de plus en plus dans les administrations de voitures publiques, de faire subsister autant que possible les chevaux extra-muros, afin d'échapper à l'octroi.

J'admettrai, pour la population chevaline de Paris, le nombre 31 000; il est peut-être curieux de rappeler qu'en 1789 Lavoisier évaluait le nombre des chevaux de Paris à 21 500.

Dans un travail particulier (1) j'ai montré qu'un cheval, soumis à la ration d'entretien, émet en vingt-quatre heures, par la respiration et la transpiration, 4 mètres cubes de gaz acide carbonique. Une vache laitière, qui recevait à peu près la même alimentation, m'a donné $4^{m.c.}$,039.

En prenant $4^{m.c.}$,27 comme terme moyen des deux expériences, on trouve que les chevaux qui respirent à Paris versent 132 370 mètres cubes d'acide carbonique.

Les combustibles brûlés à Paris sont: le bois, le charbon, la houille; les matières employées à l'éclairage sont : les huiles, le suif, la cire; le gaz éclairant est compris dans la consommation de la houille.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* tome LXXI, pages 113 et 128. Dans le Mémoire il s'est glissé plusieurs erreurs de chiffres qui sont rectifiées ici.



Suivant les données fournies par l'administration, de 1825 à 1827, il est entré à Paris annuellement :

814 040 stères de bois dur ; par jour . .	2230st.,2
162 452 stères de bois blanc ; par jour.	445 ,1

Les auteurs qui ont écrit sur la matière établissent que (1)

Le stère de bois dur pèse. . .	467 kilog.
Le stère de bois blanc.	321

Le bois, à l'état où il est employé comme combustible, contient 0,39 de carbone (2). Avec ces données, on trouve que l'on consomme à Paris, dans un jour, 1 184 380 kilogrammes de bois, produisant 855 385 mètres cubes de gaz acide carbonique.

On brûle dans Paris, par an, 1 120 503 hectolitres de charbon de bois (3) ; soit 30 699 hectolitres par jour, l'hectolitre pesant en moyenne 22 kilogrammes (4), consommation qui répond à 675378 kilogrammes. A l'état où on l'emploie, le charbon contient 0,85 de carbone. Par conséquent le charbon de bois forme dans Paris, en vingt-quatre heures, 1 250 500 mètres cubes d'acide carbonique.

La houille introduite à Paris dans une année s'élève à 877 699 hectolitres (5), l'hectolitre pesant 84 kilogrammes. D'après les recherches de M. Regnault, ce combustible contient en moyenne 0,84 de carbone. Le charbon de terre brûlé dans un jour pèse 201 995 kilogrammes, produisant 314 215 mètres cubes d'acide carbonique.

La consommation annuelle de la cire pour l'éclairage ne dépasse pas 257 509 kilogrammes, par jour 705^k,5. La cire contenant, suivant MM. Gay-Lussac et Thenard, environ 0,82 de carbone, doit donner naissance en vingt-quatre heures à 1 071 mètres cubes d'acide carbonique.

---

(1) Péclet, *Traité de la chaleur*, tome I, page 173

(2) Dumas, *Traité de chimie*, tome I, page 549.

(3) Moyenne des années 1825, 1826, 1827.

(4) Berthier, *Traité des Essais*, tome I, page 286.

(5) Moyenne des années 1825, 1826, 1827.

Le suif brûlé à Paris provient de deux sources : 1° le suif qui entre en nature et qui s'élève en moyenne à 296 163 kilogrammes par an ; 2° le suif qui sort des abattoirs et dont le poids atteint annuellement 6 127 388 kilogrammes. Le suif consommé dans un jour peut donc se représenter par 17 599 kilogrammes. Selon M. Chevreul, le suif contient 0,79 de carbone; en brûlant, il doit répandre dans Paris, en vingt-quatre heures, 25 722 mètres cubes de gaz acide carbonique.

L'huile consommée à Paris pour l'éclairage atteint par an 70 862 hectolitrès; l'hectolitre pèse 92 kilogrammes. Les analyses de M. de Saussure portent à 0,80 le carbone de l'huile à brûler. L'éclairage à l'huile doit par conséquent former en vingt-quatre heures, 28 401 mètres cubes d'acide carbonique.

En résumant ce qui précède, on voit qu'en vingt-quatre heures le gaz acide carbonique produit dans la ville de Paris est :

Par la population...	336 777	mèt. cub.
les chevaux........	132 370	
le bois à brûler.....	855 385	
le charbon de bois..	1 250 700	
la houille.	314 215	
la cire.............	1 071	
le suif.............	25 722	
l'huile.............	28 401	
	2 944 641	

Je présenterai maintenant les observations que j'ai faites à Paris. Ces recherches ont été commencées en janvier 1840, et continuées, sauf quelques interruptions, jusqu'en juillet 1841 ; elles comprennent cent quarante-deux jours d'expériences.

La quantité moyenne d'acide carbonique, trouvée dans les neuf mois pendant lesquels l'appareil a fonctionné, est :

1840.	Janvier....	3,5	dans 10 000 volumes d'air.
	Août......	3,8	
	Septembre.	4,0	
	Octobre...	3,8	
	Novembre.	3,7	
	Décembre..	3,8	
1841.	Mars......	4,2	
	Mai.......	4,3	
	Juillet.....	4,3	

La moyenne qui se déduit de la totalité des observations consignées dans le tablaau placé à la fin de ce Mémoire est de 4,0 volume de gaz acide carbonique pour 10 000 volumes d'air pris à Paris. On est arrivé à ces résultats en opérant sur 7271 litres d'air à 0 degré, et à la pression de $0^m,76$.

En consultant ce tableau, on voit que la proportion maxima d'acide carbonique a été observée le 9 septembre 1840, elle était, toujours en volume, de 0,00067; la proportion minima s'est présentée le 10 décembre; 10 000 ont donné 2,2 d'acide carbonique.

M. Théodore de Saussure, qui s'est livré à une longue suite de recherches sur la variation que peut subir l'acide carbonique atmosphérique, a trouvé par cent quatre observations faites dans toutes les saisons, 4,15 d'acide dans 10 000 volumes d'air; les variations observées se sont maintenues entre 3,15 et 5,74.

M. Thenard, par des expériences antérieures à celles de M. Théodore de Saussure, et qui sont les premières dans lesquelles on ait dosé l'acide carbonique avec exactitude, a établi que l'air d'un lieu éloigné des habitations, mais dans le voisinage de Paris, renferme 4,0 d'acide carbonique sur 10 000 volumes. Enfin M. Verver, dans une série de recherches de météorologie chimique, entreprise récemment à Groningue, admet comme résultat de quatre-vingt-dix jours d'observations 4,2 d'acide carbonique dans 10 000 d'air; les variations reconnues par cet observateur sont comprises entre 3,5 et 5,1.

En résumé, les observations faites jusqu'à présent sur

l'acide carbonique de l'atmosphère donnent, pour 10 000 volumes d'air :

Près Paris..... 4,0 d'après les observations de M. Thenard.
En Suisse..... 4,15 par 104 observations de M. Théodore de Saussure.
Groningue..... 4,20 par 90 expériences de M. Verver.
Dans Paris..... 4,0 (1) par 142 consignées dans ce Mémoire.

A ces résultats je joindrai, comme renseignement, ceux que j'ai obtenus à la campagne, en Alsace, pendant une saison assez froide. Dix-neuf jours d'observations, pendant lesquels on a opéré sur 1 735 litres d'air, et qui ont été faites en novembre 1839 et mars 1840, donnent 3,7 pour l'acide carbonique. Les observations de Paris, correspondantes aux mêmes mois, donnent 3,8.

Il semble ressortir de la comparaison de ces différents résultats, que l'air que l'on respire dans Paris ne contient pas sensiblement plus d'acide carbonique que l'air de la campagne. Néanmoins, comme M. de Saussure a émis une opinion différente, relativement à l'air de Genève, j'ai cru devoir faire une expérience simultanée à Paris et dans ses environs.

Mon appareil fonctionnant dans l'intérieur de la ville, j'en ai monté un semblable sur le bord de la Seine, près Saint-Cloud; l'expérience répond au 21 mars 1841 :

A Saint-Cloud, $103^{l\cdot},74$ d'air ramené à 0 degré par $0^{m},76$ ont donné $0^{gr},085$ d'acide carbonique.

A Paris, $139^{l\cdot},54$ aux mêmes conditions de température et de pression ont fourni $0^{gr},114$ d'acide.

D'après cette expérience :

L'air de Paris contenait 0,000413 d'acide carbonique en volume.
L'air de Saint-Cloud.. 0,000414.

On voit que pour la petite quantité d'air sur laquelle j'ai opéré, l'appareil n'a signalé aucune différence appréciable

(1) Plus exactement 3,97.



dans la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air des deux localités. Il est évident qu'il eût fallu une série d'expériences conjuguées, plus prolongées et faites sur une plus grande échelle, pour constater la très-légère différence qui doit très-certainement exister.

A la première vue, ce résultat a le droit d'étonner; car d'après la prodigieuse quantité d'acide carbonique qui se produit en un jour dans la capitale, on pouvait raisonnablement s'attendre à en trouver notablement plus que dans l'air de la campagne. Au reste, il est peut-être facile de rendre raison de ce fait, en tenant compte de l'étendue de Paris en superficie. Admettons, par exemple, que les 2 944 000 mèt. cub. d'acide carbonique produits journellement soient formés subitement toutes les vingt-quatre heures. Comme la surface de Paris intra-muros est de 34 396 800 mètres carrés, dans l'hypothèse d'une production instantanée, on peut concevoir que le gaz acide, immédiatement après son apparition, occuperait sur cette surface une couche qui n'atteindrait pas une épaisseur de 1 décimètre ($0^{m},0856$). Or, on comprend qu'une couche aussi mince ne tarderait pas à se dissiper par l'air agité qui circule dans la ville.

Dans le cours de ses belles recherches sur l'acide carbonique atmosphérique, M. Théodore de Saussure est arrivé à cette conséquence, que pendant la nuit, l'air contient plus d'acide carbonique que pendant le jour. Cinquante-sept observations comparatives ont indiqué :

Pour le jour : acide carbonique,	4,0	dans 10 000 volumes d'air.
Pour la nuit :	4,3	

J'observerai toutefois que sur les cinquante-sept observations de M. de Saussure, il y en a dix-sept qui ont donné plus d'acide carbonique durant le jour que durant la nuit.

Dans le tableau général des observations que j'ai faites à Paris, on trouve quarante-huit déterminations de l'acide carbonique contenu dans l'air de la nuit. Ces déterminations nocturnes, comparées à celles faites pendant les jours qui les

ont précédées, en présentent vingt et une qui indiquent plus d'acide carbonique pendant la nuit. En établissant la comparaison avec les jours qui les ont suivies, on en trouve vingt-quatre.

Les quarante-huit observations de nuits obtenues à Paris donnent :

4,2 d'acide pour 10 000 volumes d'air.

Les observations diurnes correspondantes donnent :

3,9.

Ce résultat semble donc justifier l'opinion de M. de Saussure. Cependant, en présence des nombreuses anomalies que présentent les observations partielles, je crois que pour l'admettre d'une manière définitive, il convient d'attendre de nouvelles recherches.

M. de Saussure s'est livré, dans le cours de son travail, à une discussion intéressante sur les variations quantitatives de l'acide carbonique qui fait partie de l'atmosphère; il a examiné l'influence que cette variation paraît éprouver par l'action des diverses circonstances météorologiques. Les observations consignées dans ce Mémoire s'accordent, dans un grand nombre de cas, avec les faits reconnus par cet illustre observateur.

Dans un travail communiqué récemment à l'Académie, nous avons, M. Dumas et moi, exposé une méthode analytique qui, selon nous, permet de doser avec une grande précision les éléments de l'air. Nos expériences continuent, et si nous ne sommes pas sous l'influence d'une illusion, qu'excuseraient peut-être la difficulté, la délicatesse du sujet, nous serons bientôt en mesure de montrer que la proportion de l'oxygène de l'air atmosphérique varie également dans certaines limites (1).

(1) Le présent Mémoire a été rédigé en 1841.

***RÉSUMÉ** des observations sur l'acide carbonique contenu dans l'air de la campagne.*

DATES.	HEURE.	NUIT. JOUR.	VOLUME d'air.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	ACIDE carbonique en poids.	ACIDE carbonique en vol. à 0° et 0m,76.	VOLUME d'air à 0° et press. 0m,76 + volume d'acide.	ACIDE carb. dans 10 000 volum d'air.	DIRECTION du vent.	REMARQUES générales.
1839	h. m.		litres.		m.	gram.	c.cub.	litres.			
3 oct.	5. 0	J.	64,0	16°7	0,737	0,049	24,7	58,42	4,23		Pluie très-forte.
16 nov.	4. 0	J.	98,5	9,0	0,742	0,0835	42,2	92,97	4,54		Pluie fine.
23	12.45	J.	98,5	3,3	0,744	0,052	26,3	95,30	2,77	E. tr.-fort.	Temps couvert.
28	2. 0	J.	98,5	7,0	07,37	0,061	30,8	93,98	3,30		Beau calme.
8 déc.	12. 0	J.	93,5*	0,0	0,753	0,047	23,8	92,66	2,57		
1840											
26 fév.	4. 0	J.	98,2	0,0	0,758	0,062	31,3	97,29	3,22	E.E.N.E.f.	Il gèle depuis plusieurs jours.
8 mars	3. 0	J.	97,7	7,0	0,756	0,061	30,8	94,86	3,25	E. fort.	Il dégèle.
9	3. 0	J.	93,5	7,0	0,750	0,086	43,4	90,06	4,82	E. faible.	
10	5.30	J.	98,5	5,0	0,747	0,077	38,9	94,97	4,10	O. N. O.	
13	3. 0	N.	93,5	4,0	0,748	0,077	38,9	90,70	4,28		
13	4. 0	J.	98,0	5,0	0,743	0,061	30,8	94,05	3,28	O. fort.	
14	1. 0	J.	98,5	6,0	0,742	0,092	46,5	94,10	4,94	O.S.O.fort.	
15	1. 0	N.	96,7	2,0	0,744	0,078	39,4	94,00	4,19		
15	1. 0	J.	89,7	4,5	0,742	0,055	27,8	86,14	3,23	O. S. O.	Pluie continue.
17	....	J.	98,0	4,5	0,747	0,062	31,3	95,12	3,25	E.	Beau temps.
18	3. 0	J.	91,0	4,0	0,740	0,064	32,7	87,62	3,73		
19	1.30	J.	92,8	1,0	0,749	0,055	27,8	91,12	3,05	N. O.	Un peu de neige.
22	2.30	J.	98,5	2,0	0,749	0,068	34,3	96,38	3,56	E.	Air calme.
24	2. 0	J.	98,2	1,5	0,744	0,063	31,8	95,63	3,33	N. O.	Neige abondante.
						1,2535	633,1	1735,37	.....		
						Moyenne...........			3,65		

* Le tonneau aspirateur contenait de l'eau salée, afin de pouvoir observer malgré la gelée.

ÉSUMÉ *général des observations sur l'acide carbonique contenu dans l'air de Paris*

N°s des Observations.	DATES.	HEURE de l'observation.	JOUR. NUIT.	VOLUME d'air reçu dans l'aspirateur.	TEMP. de l'air.	PRESSION.	ACIDE carbonique en poids.	ACIDE carbonique en volume à 0°, press. 0m,76.	VOLUME de l'air à 0°, press. 0m,76 + le volume d'acide carb.	ACIDE carb. dans 10 000 vol. d'air.	TEMPÉRATURE à midi.	DIRECTION du vent à midi.	ÉTAT DU CIEL à midi.
	1840	h.m.		litres.		m.	gram.	c.c.	litres				
1	18 janv	3.30	J.	30,00	12°8	0,750	0,0255	12,9	28,30	4,56	2°7	S.	Couvert.
2	19	2.15	J.	72,00	13,0	0,746	0,0480	24,2	67,49	3,59	9,7	S.S.O.	id.
3	20	11.22	J.	77,00	14,0	0,7440	0,049	24,7	71,73	3,42	10,4	O.S.O. f.	id.
4	20	3.37	J.	52,00	14,5	0,744	0,029	14,6	48,49	3,02	12,0	"	"
5	21	2. 0	J.	52,00	14,5	0,744	0,030	15,2	48,49	3,13	13,0	S.O. f.	id.
6	23	1. 0	J.	54,00	11,4	0,752	0,0335	16,9	51,29	3,30	8,7	O.S.O.	id.
7	24	1.10	J.	77,00	14,7	0,739	0,0445	22,5	71,06	3,17	12,7	S.S.O t.f.	id.
8	26	2.33	J.	51,00	14,1	0,733	0,035	17,7	46,81	3,78	11,8	S.O. f.	id.
9	8 juil.	3.07	J.	66,00	19,0	0,743	0,039	19,7	60,35	3,26	19,9	O.S.O.	id.
10	14 août	5. 0	J.	101,10	20,5	0,740	0,056	28,3	91,43	3,10	19,2	O.	id.
11	15	3.22	J.	101,10	19,7	0,744	0,063	31,8	92,10	3,45	19,4	S.O.	Nuageux.
12	16	4. 0	J.	33,70	19,8	0,744	0,024	12,1	30,70	3,94	19,2	O.	Couvert.
13	17	6.17	J.	89,00	17,8	0,736	0,054	27,3	80,76	3,38	17,0	SSO viol	id.
14	20	5. 0	J.	101,10	19,6	0,744	0,064	32,3	92,27	3,50	21,0	N.O.	Serein.
15	21	1.15	J.	101,10	20,8	0,741	0,063	31,3	91,03	3,49	25,3	E.S.E.	id.
16	21	12. 0	N.	55,40	20,2	0,740	0,047	23,7	50,17	4,72	"	"	"
17	22	12. 0	J.	61,90	20,2	0,740	0,0375	18,9	56,02	3,37	17,2	S.O.	Bruine.
18	22	11. 0	N.	67,40	20,0	0,741	0,041	20,7	61,12	3,37	"	"	"
19	24	12. 0	J.	101,00	20,7	0,742	0,079	39,9	91,60	4,34	23,8	N.E.	Nuageux.
20	24	1. 0	N.	67,40	19,8	0,743	0,047	23,7	61,38	3,86	"	"	"
21	28	4. 0	J.	33,70	21,6	0,743	0,027	14,1	30,48	4,62	25,0	E.	id.
22	28	11. 0	N.	57,40	20,1	0,746	0,0395	19,9	52,43	3,80	"	"	"
23	29	4.30	J.	33,70	22,8	0,742	0,022	11,1	30,31	3,66	26,5	E.N.E.	Beau.
24	29	11.30	N.	54,70	21,5	0,745	0,0385	19,4	49,55	3,92	"	"	"
25	30	4. 0	J.	33,70	23,0	0,741	0,0305	15,4	30,27	5,08	25,9	N.N.O.	id.
26	31	4.30	J.	33,60	23,0	0,739	0,025	12,6	30,10	4,19	24,9	E.N.E.	Serein.
27	31	1.30	N.	46,70	22,5	0,740	0,025	12,6	41,96	3,00	"	"	"
28	6 sept.	3.37	J.	33,70	20,0	0,748	0,022	11,1	30,87	3,60	18,6	N.E.	Très-nuageux
29	6	12. 0	N.	67,40	19,0	0,750	0,055	27,8	62,13	4,47	"	"	"
30	7	9.10	J.	33,70	19,4	0,749	0,0225	11,4	30,91	3,69	21,6	S.O.	Quelq. nuag.
31	9	12.30	J.	33,70	21,0	0,748	0,022	11,1	30,93	3,59	20,4	O.S.O.	Couvert.
32	9	3.30	J.	33,70	19,1	0,749	0,0395	19,9	31,03	6,66	"	"	"
33	10	8.15	J.	33,62	18,9	0,747	0,034	17,2	30,87	5,57	20,0	O.S.O.	id.
34	11	7.45	J.	33,70	20,0	0,747	0,029	14,65	30,83	4,77	16,9	O.	id.
35	15	12. 0	J.	67,24	16,2	0,731	0,0385	19,4	60,97	3,18	13,6	O.	Éclaircies.
36	16	8.30	J.	33,62	16,5	0,725	0,0285	14,4	30,22	4,77	16,4	S.O.	Pluie.
37	17	10.30	J.	33,62	16,2	0,738	0,0195	9,85	30,78	3,20	15,8	S.O.	Couvert.
38	18	9.30	J.	33,62	15,8	0,741	0,034	17,4	30,97	5,62	12,8	N.N.E.	Pluie.
39	19	1. 0	N.	33,62	14,7	0,737	0,019	9,6	30,92	3,11	12,6	N.O.	Couvert.
40	19	9. 0	J.	33,62	14,8	0,739	0,0245	12,4	31,00	4,00	"	"	"
41	20	1. 0	N.	33,62	13,7	0,748	0,0345	17,4	31,50	5,52	12,0	O.	Nuages.
42	20	12.30	J.	51,62	14,2	0,749	0,0305	15,4	48,33	3,19	"	"	"
43	20	11.15	J.	35,62	13,8	0,751	0,0205	10,4	33,50	3,10	15,9	O.S.O.	Quelq. nuag.
44	21	12. 0	N.	33,62	13,2	0,751	0,025	12,6	31,68	3,98	"	"	"
45	22	11.45	J.	65,24	14,5	0,7435	0,0485	24,5	60,57	4,00	16,7	O.S.O.	Couvert.
46	22	9. 0	N.	67,24	14,5	0,743	0,048	24,2	63,46	3,77	"	"	"
47	23	12.30	J.	100,86	14,9	0,739	0,047	23,7	92,90	2,55	15,1	S.O.	Pluie abond.
48	23	7.30	N.	35,62	14,5	0,740	0,024	12,1	32,92	3,68	"	"	Pluie.

Suite des observations sur l'acide carbonique contenu dans l'air de Paris.

Nos des Observat.	DATES.	HEURE de l'observation.	JOUR. NUIT.	VOLUME d'air reçu dans l'aspirateur.	TEMP. de l'air.	PRESSION.	ACIDE carbonique en poids.	ACIDE carbonique en volume à 0°, press. 0m,76.	VOLUME de l'air à 0°, pression 0m,76 + le volume d'acide carbon.	ACIDE carb. dans 10 000 vol. d'air.	TEMPÉRATURE à midi.	DIRECTION du vent à midi.	ÉTAT DU CIEL à midi.
	1840	h.m.		litres.		m.	gr.	c.c.	litres.				
49	24 sept.	12.30	J.	89,24	14°9	0,739	0,045	22,7	82,20	2,76	14°6	S.O.	Éclaircies.
50	24....	10. 0	N.	67,24	14,3	0,740	0,056	28,3	62,21	4,55	″	″	″
51	25....	11.15	J.	67,24	14,2	0,743	0,0295	14,9	62,44	2,39	12,2	S.S.O.	Pluie.
52	25....	9. 0	N.	67,24	14,3	0,748	0,0435	22,0	62,87	3,50	″	″	″
53	26....	1. 0	J.	67,24	14,7	0,750	0,0415	21,0	62,91	3,34	16,8	S.O.	Voilé.
54	26....	9.30	N.	67,24	14,5	0,750	0,0455	23,0	62,98	3,65	″	″	″
55	28....	2. 0	J.	67,32	16,25	0,746	0,049	24,7	62,47	3,97	20,6	S.O.	Éclaircies.
56	28....	9.30	N.	67,24	16,3	0,744	0,050	25,2	62,06	4,06	″	″	″
57	29....	12. 0	J.	67,24	16,7	0,742	0,0325	16,4	61,83	2,65	14,0	S.O.	Pluie contin.
58	29....	11.30	N.	33,62	14,7	0,745	0,0355	17,95	31,26	5,73	″	″	″
59	30....	11.15	J.	67,24	15,75	0,748	0,040	20,2	62,32	3,24	13,8	O.	Nuageux.
60	1 oct.	12.30	J.	67,24	15,0	0,750	0,072	36,4	63,66	5,72	15,0	O.S.O.	Couvert.
61	1....	12. 0	N.	33,62	14,5	0,750	0,0295	14,9	31,50	4,73	″	″	″
62	2....	1. 0	J.	67,24	15,3	0,750	0,0445	22,5	62,80	3,58	15,3	N.O.	″
63	2....	12. 0	N.	33,62	15,2	0,750	0,019	9,6	31,41	3,06	″	″	″
64	3....	12.30	J.	33,62	14,8	0,749	0,023	11,6	31,42	3,69	13,2	N.E.	Nuageux.
65	4....	3. 0	N.	33,62	13,5	0,748	0,0165	8,3	31,49	2,64	11,5	N.	Couvert.
66	5....	1. 0	J.	201,10	13,8	0,749	0,1205	60,9	188,63	3,23	12,4	N.N.O.	Éclaircies.
67	7....	10. 0	N.	168,10	12,5	0,754	0,1165	58,8	159,34	3,69	12,2	O.N.O.	Beau.
68	10....	1. 0	J.	268,96	13,5	0,757	0,1795	90,7	254,99	3,56	14,0	E.	Serein.
69	1 nov.	1. 0	J.	168,42	11,2	0,740	0,1085	54,8	156,82	3,49	10,6	S.E.	Pluie.
70	3....	10. 0	N.	201,72	12,2	0,737	0,1385	69,9	187,08	3,74	11,2	S.S.E.	Pluie abond.
71	19....	1.15	J.	67,37	12,8	0,742	0,0445	22,5	62,80	3,58	10,6	S.O.	Brouillard.
72	19....	8.45	N.	67,24	11,5	0,745	0,0455	23,0	63,12	3,64	″	″	″
73	20....	12.00	J.	67,24	11,1	0,749	0,045	22,7	63,68	3,56	7,5	N.	Quelq. nuages
74	20....	9. 0	N.	67,24	10,0	0,754	0,035	17,7	64,32	2,75	″	″	″
75	21....	12. 0	J.	67,24	9,8	0,748	0,048	24,2	63,90	3,79	5,3	N.O.	Couvert.
76	23....	11.30	J.	67,24	9,3	0,753	0,0385	19,4	64,40	3,01	6,4	N.O.	Nuageux.
77	23....	12. 0	N.	33,62	9,0	0,754	0,030	15,15	32,27	4,69	″	″	″
78	24....	2.45	J.	33,62	9,5	0,755	0,0375	18,9	32,25	5,86	9,8	O.	Pluie fine.
79	24....	9.30	N.	33,62	9,3	0,757	0,022	11,1	32,36	3,43	″	″	″
80	25....	1.30	N.	33,62	9,2	0,759	0,021	10,6	32,48	3,29	7	″	″
81	25....	2. 0	J.	33,62	8,7	0,760	0,021	10,6	32,55	3,26	7,4	E.	Nébuleux.
82	26....	3. 0	N.	34,00	8,0	0,761	0,032	16,2	33,16	4,88	″	″	″
83	26....	1.45	J.	33,62	8,3	0,760	0,017	8,6	32,52	2,64	4,6	N.E.	Beau.
84	27....	4. 0	N.	33,62	7,2	0,763	0,018	9,1	32,78	2,78	3,9	N.E.	Beau.
85	5 déc.	3. 0	J.	33,65	6,0	0,760	0,0365	18,4	32,93	5,59	2,6	N.N.E.	Beau.
86	6...	2. 0	N.	33,65	4,5	0,758	0,025	12,6	33,16	3,82	″	″	″
87	6....	12. 0	J.	33,65	4,5	0,758	0,021	10,6	33,04	3,29	—2,6	N.N.E.	Brouill. épais
88	6....	10. 0	N.	33,70	3,7	0,754	0,028	14,1	32,98	4,27	″	″	″
89	7....	1.30	J.	67,40	3,4	0,749	0,042	21,2	65,19	3,23	—1,8	E.S.E.	Couvert.
90	7....	12. 0	N.	33,65	3,5	0,741	0,020	10,1	32,40	3,12	″	″	″
91	8....	2.30	J.	33,70	3,5	0,740	0,029	14,6	32,41	4,50	3,2	S. E.	Éclaircies.
92	8....	10. 0	N.	61,65	3,7	0,749	0,0405	20,45	59,94	3,41	″	″	″
93	9....	2.15	J.	63,30	4,8	0,751	0,0445	22,5	61,49	3,66	0,9	S.	Brouill. épais
94	10....	2. 0	N.	33,70	3,8	0,754	0,014	7,1	32,97	2,16	—0,4	E.S.E.	Couvert.
95	11....	3. 0	J.	33,70	6,3	0,750	0,017	8,6	32,50	2,65	1,8	E.S.E	Couvert.
96	12....	11. 0	J.	38,20	6,0	0,752	0,0215	10,85	36,98	2,98	2,7	E.N.E.	Couvert.

Suite des observations sur l'acide carbonique contenu dans l'air de Paris.

Nos des Observat.	DATES.	HEURE de l'observation.	JOUR. NUIT.	VOLUME d'air reçu dans l'aspirateur.	TEMP. de l'air.	PRESSION.	ACIDE carbonique en poids.	ACIDE carbonique en volume à 0°, press. 0m,76.	VOLUME de l'air à 0°, pression 0m,76 + le volume d'acide carbon.	ACIDE carb. dans 10 000 vol. d'air.	TEMPÉRATURE à midi.	DIRECTION du vent à midi.	ÉTAT DU CIEL à midi.
	1840	h. m.		litres		m.	gr.	c.c.	litres.				
97	17 nov.	11. 0	N.	33,70	0°0	0,742	0,018	9,1	32,91	2,77	—11°0	E.	Beau.
98	18	1.30	J.	33,70	0,0	0,742	0,028	14,1	32,92	3,65	— 4,2	E.	Neige abond.
99	25	1. 0	J.	33,60	1,5	0,762	0,018	9,1	33,50	2,71	— 6,6	N.E.	Beau.
100	25	9.30	N.	67,20	0,5	0,770	0,0675	34,1	68,40	4,99	″	″	″
101	26	3. 0	J.	33,65	0,0	0,769	0,0265	13,4	34,06	3,93	— 1,7	O.S.O.	Couvert.
102	27	1. 0	N.	33,65	0,7	0,769	0,042	21,2	33,98	6,21	″	″	″
103	27	3. 0	J.	33,65	1,0	0,765	0,030	15,15	33,77	4,49	— 2,7	N.E.	Beau.
104	28	1. 0	J.	33,65	2,0	0,763	0,022	11,1	33,54	3,31	— 4,6	N.E	Nuageux.
105	29	1. 0	N.	33,65	0,0	0,763	0,037	18,7	33,80	5,56	″	″	″
106	29	3. 0	J.	33,65	3,0	0,761	0,020	10,1	33,33	3,06	— 2,3	S.S.E.	Beau.
107	29	11. 0	N.	33,65	2,3	0,762	0,041	20,7	33,47	6,18	″	″	″
108	30	1. 0	J.	33,65	2,0	0,763	0,018	9,1	33,54	2,71	2,0	N.	Brouillard.
109	31	11. 0	J.	33,65	2,3	0,754	0,024	12,1	31,79	3,81	2,2	S.O.	Couvert.
110	1 janv	2. 0	J.	33,65	2,5	0,754	0,032	16,2	33,09	4,90	3,8	S.S.O.	Couvert.
111	14 mars	4.30	J.	21,70	12,8	0,759	0,022	11,1	20,69	5,36	9,1	N.	Brouillard.
112	15	1.45	J.	23,80	12,5	0,750	0,0215	10,85	22,44	4,83	15,0	N.N.E.	Beau.
113	21	2. 0	J.	33,70	10,5	0,751	0,023	11,6	32,05	3,62	13,6	S.O.	Nuageux.
114	22	3.15	J.	33,70	10,8	0,758	0,022	11,1	32,32	3,43	16,5	S.S.O.	Pluie.
115	28	10. 0	N.	33,70	9,0	0,751	0,022	11,1	32,22	3,44	″	″	″
116	28	3. 0	J.	20,00	11,3	0,749	0,018	9,1	18,92	4,81	7,6	O.	Très-nuag.
117	29	1. 0	J.	33,70	10,3	0,750	0,025	12,6	32,04	3,93	14,2	S.O.	Nuageux.
118	3 mai.	2. 0	J	33,70	19,7	0,736	0,037	18,7	30,40	6,15	23,8	O.S.O.	Nuageux.
119	4	1. 0	J	67,40	20,0	0,736	0,059	29,8	60,74	4,91	24,8	S.S.O.	Nuageux.
120	5	6. 0	J	67,40	18,8	0,738	0,0635	32,1	61,18	5,21	20,0	S.	Nuageux.
121	6	4.30	J	67,40	18,3	0,740	0,069	34,8	61,46	5,66	19,8	O.S.O.	Éclaircies.
122	7	5.30	J.	67,40	17,5	0,738	0,040	20,2	61,42	3,35	22,3	S.S.E.	Pluie abond.
123	8	6. 0	J.	33,70	14,0	0,752	0,027	13,6	31,69	4,20	14,5	S.O. f.	Très-nuag.
124	20	8. 0	N.	33,70	14,7	0,740	0,028	14,1	31,08	4,54	14,2	S.S.O.f.	Pluie.
125	21	2. 0	J.	33,70	16,5	0,736	0,028	14,1	30,74	4,62	17,1	S.E.	Couvert.
126	21	10. 0	N.	67,40	16,0	0,737	0,054	27,3	61,68	4,42	″	″	″
127	22	2. 0	J.	67,40	16,0	0,741	0,037	18,7	62,01	3,01	15,8	O.S.O.	Pluie.
128	23	2. 0	J.	67,40	16,0	0,748	0,0395	19,9	62,60	3,18	21,1	S.S.E.	Très-nuag.
129	23	11. 0	N.	33,70	16,8	0,748	0,037	18,7	31,25	5,98	″	″	″
130	24	2. 0	J.	33,70	17,3	0,747	0,022	11,1	31,11	3,57	23,2	E.	Couvert.
131	24	10. 0	N.	67,40	18,0	0,747	0,056	28,3	62,08	4,56	″	″	″
132	25	1. 0	J.	30,00	22,6	0,741	0,031	15,65	27,00	5,83	26,4	E.	Beau.
133	25	12. 0	N.	33,70	19,5	0,743	0,030	15,6	30,72	5,08	″	″	″
134	26	11. 0	J.	63,60	21,0	0,743	0,0655	33,1	57,66	5,74	30,3	E.	Beau.
135	26	11. 0	N.	33,70	22,3	0,739	0,026	13,1	30,27	4,34	″	″	″
	1841												
136	2 juil.	12. 0	J.	29,00	19,0	0,765	0,029	14,6	26,70	5,47	18,2	O.S.O.	Couvert.
137	3 ...	2. 0	J.	33,57	18,0	0,765	0,019	9,6	30,78	3,12	19,0	N.O.	Couvert.
138	4	12. 0	N.	101,71	19,0	0,761	0,093	47,0	91,64	5,13	24,9	O.S.O.	Nuageux.
139	6	12. 0	J.	33,57	19,3	0,758	0,029	14,6	30,49	4,78	20,4	O.S.O.	Pluie abond.
140	13	11. 0	N.	33,70	15,8	0,757	0,029	14,6	31,12	4,70	″	″	″
141	13	10. 0	J.	67,40	16,5	0,756	0,034	17,2	61,85	2,78	17,4	O.N.O.	Couvert.
142	14	10. 0	J.	67,40	15,8	0,753	0,053	26,8	61,91	4,32	17,4	S.S.O.	Couvert.

OBSERVATIONS SIMULTANÉES FAITES A PARIS ET A ANDILLY, PRÈS MONTMORENCY, POUR RECHERCHER LA PROPORTION D'ACIDE CARBONIQUE CONTENUE DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE;

PAR MM. BOUSSINGAULT ET LEWY.

Dans un travail qui a été communiqué par l'un de nous à l'Académie, il y a déjà quelques années, on a particulièrement insisté sur la nécessité d'entreprendre simultanément à la ville et à la campagne, une série d'expériences faites sur un volume d'air considérable, dans l'espoir de constater la légère différence qui doit nécessairement exister dans la proportion d'acide carbonique renfermée dans l'air des deux localités, différence qu'il n'avait pas été possible d'apprécier en opérant dans les circonstances ordinaires. C'est le résultat de ces observations simultanées que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie.

Un de nos appareils a été placé à Andilly, près Montmorency. Un appareil en tout semblable au précédent a fonctionné dans un des quartiers les plus peuplés et les moins aérés de Paris, au Collége de France. En choisissant d'ailleurs cette dernière localité, nous avions l'avantage de pouvoir nous servir d'instruments qui avaient été jaugés par M. Regnault, et que notre confrère s'était empressé de mettre à notre entière disposition.

Nous avons fait trois séries d'observations comprises entre le 29 septembre et le 20 octobre 1843. Dans chacune de ces séries on a opéré, à Paris et à la campagne, aux mêmes heures, sur environ 450 litres d'air, ce qui a permis de peser, après chaque expérience, près de 3 décigrammes d'acide carbonique. Les détails des observations sont réunis dans le tableau suivant.

Déterminations simultanées de l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère, faites à Paris et à Andilly, près Montmorency.

DATES des observat. 1843.	HEURES des observations.	CIRCONSTANCES météorologiques.	VOLUME de l'air passé dans l'aspirateur	TEMPÉRAT. de l'aspirateur	BAROMÈTRE réduit à 0°.	ACIDE carbonique pesé.	VOLUME de l'air ramené à 0°, et pression $0^m,760$ + le vol. de l'acide carbonique	ACIDE carbonique dans 10 000 parties d'air en volume.	LOCALITÉS.	L'ACIDE carbonique étant 100 dans l'air de Paris.
			litres.		millim.	gram	litres.			
29 sept. 30 *idem*..	De 9^h à 5^h soir..... De 9^h à 7^h 45^m.....	Pluie. .... Pluie.	402,199	15°,22	757,95	0,220	373,5123	2,974	Paris.	100,00*
29 sept.. 30 *idem*..	De 9^h à 5^h soir..... De 8^h 30^m à 7^h.....	Pluie. .... Pluie..............	337,660	11,80	750,40	0,186	313,7941	2,992	Andilly.	100,60
6 octob.. 7 *idem*... 8 *idem*. .	De 8^h à 4^h soir.... De 8^h à 6^h. ...... De 8^h 15^m à 6^h 30^m.	Ciel découvert. .... Nuageux; pluie. ... Couvert; averses....	litres. 517,113	18°,58	millim. 754,03	gram. 0,306	litres. 470,4522	3,284	Paris.	100,00
6 octob.. 7 *idem*. . 8 *idem*. .	De 7^h 45^m à 5^h soir. De 8^h à 5^h 30^m..... De 8^h à 6^h.........	Ciel découvert. .... Nuageux; pluie..... Couvert; averses. ..	562,775	15,90	746,00	0,314	512,9715	3,092	Andilly.	94,15
18 octob. 19 *idem*. 20 *idem*.	De 9^h 30^m à 5^h 30^m s. De 8^h 30^m à 3^h 15^m. De 8^h à 3^h 30^m.....	Très-nuageux. ..... Ciel découvert...... Brouillard ; nuageux.	litres. 517,113	10°,81	millim. 764,67	gram. 0,319	litres. 494,1571	3,260	Paris.	100,00
18 octob. 19 *idem*. 20 *idem*.	De 9^h 30^m à 6^h soir. De 8^h à 4^h......... De 8^h 30^m à 5^h.....	Très-nuageux. ..... Ciel découvert. .... Brouillard ; beau....	540,260	7,10	756,30	0,297	519,9982	2,885	Andilly.	88,50

* Il y a un léger doute sur l'exactitude de cette expérience.

En réunissant les trois séries d'observations en une seule, on a

LOCALITÉS.	VOLUME d'air réduit à 0°, et pression 0m,76.	ACIDE CARBONIQUE		ACIDE CARBON. dans 10000 volumes d'air.	RAPPORTS.
		en poids.	en volume.		
	lit.	gr.	c.c.		
Paris..........	1338,1216	0,845	426,8	3,190	100
Andilly........	1346,7638	0,797	402,5	2,989	94

Il restait à examiner si la très-légère différence constatée, dans la proportion de l'acide carbonique contenue dans l'air de la ville et l'air de la campagne, était bien réelle ; il fallait rechercher si l'exactitude de la méthode employée était telle qu'on puisse affirmer que dans 100000 volumes d'air atmosphérique il y avait tantôt 29,9 et tantôt 31,9 volumes de gaz acide carbonique.

Dans le but d'évaluer la limite d'erreur du procédé, nous avons fait fonctionner simultanément deux appareils exactement semblables qui prenaient l'air à la même source. Ces observations comparatives ont été continuées pendant trois jours au Collége de France ; en voici le résultat :

Observations simultanées faites au Collége de France avec deux appareils semblables.

DATES des expériences. 1843.	N^os des appareils.	HEURES ET DURÉE des observations.	VOLUME d'air passé dans l'aspirateur.	TEMPÉRAT. de l'aspirateur.	BAROMÈTRE à 0°.	ACIDE carbonique dosé.	VOLUME de l'air à 0°, et pression 0^m,760, + le volume de l'acide carbonique.	ACIDE carbonique dans 10 000 parties d'air en volume.	DIFFÉRENCE entre les deux expériences.	L'ACIDE carbonique obtenu dans l'appareil n° 1 étant 100.
			lit.		millim.	gr.	litres.			
7 novemb.	1	De 12^h15^m à 5^h45^m	114,914	12°90	756,73	0,091	107,665	4,263	0,080	100
Idem.	2	*Idem.*	119,494	12,10	*Idem.*	0,093	112,178	4,183	*Idem.*	98,12
8.........	1	De 12^h à 6^h30^m	114,914	12,57	748,69	0,062	106,600	2,936	0,075	100
Idem.	2	*Idem.*	119,494	12,05	*Idem.*	0,063	111,175	2,861	*Idem.*	97,44
9.........	1	De 12^h à 3^h30^m	114,914	10,90	756,89	0,077	108,675	3,580	0,079	100
Idem	2	*Idem.*	119,494	10,50	*Idem.*	0,082	113,163	3,659	*Idem.*	102,20

On voit, en consultant ce tableau, que, dans ces observations simultanées faites sur l'air de la même localité, les résultats obtenus avec les deux appareils fonctionnant isolément ont présenté, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre sens, des différences qui n'ont pas atteint le $\frac{1}{100000}$ du volume de l'air sur lequel on expérimentait; de sorte qu'en représentant par 100, par exemple, l'acide carbonique dosé par l'appareil n° 1, l'acide carbonique dosé par l'appareil n° 2 a été 99 $\frac{1}{4}$. Or, comme dans les observations simultanées faites à Paris et à Andilly, nous avons trouvé pour l'acide carbonique atmosphérique le rapport de 100 à 92, nous concluons qu'à l'époque et dans les circonstances où nous avons opéré, l'air de la ville contenait un peu plus d'acide carbonique qu'il ne s'en trouvait alors dans l'air de la campagne.

ANALYSE DES CARBONATES AMMONIACAUX DE ZINC ET DE MAGNÉSIE ET OBSERVATIONS SUR LE CARBONATE DE MAGNÉSIE ;

PAR M. P.-A. FAVRE.

Quelques carbonates doubles ammoniacaux étaient connus, mais aucun n'avait été analysé, au moins complétement, si ce n'est celui d'uranile qui l'a été dernièrement par M. Ebelmen. J'ai cru qu'ajouter quelques analyses à celles déjà publiées cela pourrait éclairer la composition des sels ammoniacaux, en augmentant le nombre des faits et en agrandissant ainsi le champ des interprétations.

Les sels que j'ai étudiés sont les carbonates doubles de magnésie et d'ammoniaque, de zinc et d'ammoniaque. Leur production est facile; leurs cristaux sont nets, brillants et peu altérables; leur composition est bien différente.

Carbonate double de magnésie et d'ammoniaque.

On peut l'obtenir de bien des manières : en agitant une

dissolution de carbonate d'ammoniaque tenant en suspension du carbonate neutre de magnésie ou de la magnésie blanche et filtrant, la liqueur laisse déposer rapidement des cristaux prismatiques rectangulaires droits sur les parois du vase qui la renferme. Ces cristaux, rassemblés et étendus sur du papier joseph, se sèchent rapidement ; renfermés dans un flacon, après avoir été parfaitement desséchés, ils n'ont jamais émané aucune odeur ammoniacale, quand après quelques jours on débouchait le flacon qui les contenait.

La portion qui reste sur le filtre, reprise pour subir le même traitement, fournit une liqueur qui donne encore des cristaux, et finit elle-même par prendre l'aspect grenu et cristallin en se changeant entièrement en le sel que nous étudions : par ce moyen on s'en procure de grandes quantités. Pour cela, il suffit de laisser digérer de la magnésie blanche dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque ; il arrive un instant où, par l'agitation, on s'aperçoit que tout s'est transformé en grains cristallins qui se précipitent au fond du vase, laissant une liqueur parfaitement limpide : filtrant alors, on peut recueillir et sécher les cristaux qui sont parfaitement purs, si la magnésie blanche était pure elle-même. Les analyses que j'ai faites de ce sel m'ont donné des résultats identiques ; mais je ne m'en suis point servi pour asseoir primitivement la composition de ce sel : pour cela j'ai employé seulement les cristaux qui se sont déposés de la liqueur filtrée.

Enfin, le dernier moyen pour avoir de fortes quantités de ce sel très-pur consiste à mêler une dissolution saturée de bicarbonate de magnésie avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque. Le carbonate double que nous étudions étant très-peu soluble, malgré un grand excès de carbonate d'ammoniaque, on obtient peu de cristaux par le premier moyen que nous avons indiqué plus haut, tandis que le bicarbonate de magnésie, présentant une solubilité plus

grande, peu d'instants après son mélange avec la dissolution de carbonate d'ammoniaque, se précipite presque en entier en cristaux très-nets et très-brillants de carbonate de ces deux bases.

Analyses de ce sel en beaux cristaux prismatiques.

	(1)	(2)	(3)
Magnésie...	15,92	15,77	15,8
Ac. carbon.	35,00	34,90	"
Hydrogène..	"	6,70	"
Azote......	"	11,60	"
Oxygène....	"	31,03	"
		100,00	

Ces analyses conduisent à la formule suivante :

$$(CO^2, MgO, CO^2 H^4 AzO, 4 HO),$$

qui donne les nombres :

Magnésie.....	16,28
Acide carbon.	34,70
Hydrogène....	6,31
Azote........	11,17
Oxygène......	31,54
	100,00

La magnésie de ce composé avait déjà été dosée par M. Guibourt; il en avait trouvé 15,625 p. 100.

L'analyse du sel provenant de la digestion de la magnésie blanche dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque m'a donné, pour deux opérations différentes, dans un cas,

(1) Matière. 2,600 = 0,414 de magnésie.
Matière. 0,938 = 183 cent. cub. d'acide carbon. Pression, $76^m,77$; température, 24 degrés.

(2) Matière. 1,382 = 0,218 de magnésie.
Matière. 0,746 = 145 cent. cub. d'acide carbon. Pression, $76^m,77$; température, $24^\circ,5$.
Matière. 0,669 = 0,409 d'eau; 1,68 cent. cub. d'azote. Pression, $75^m,53$; température, $24^\circ,7$.

(3) Matière. 1,516 = 0,240 de magnésie.

le nombre 16,2 (1), dans un autre, 16,3 (2) p. 100 de magnésie. Ces quantités ne peuvent faire naître le moindre doute sur la nature et la constitution de ce produit.

Ce sel n'est pas très-altérable : ainsi les cristaux de l'analyse n° 2, laissés au contact de l'air durant quelques jours et analysés, ont donné 15,76 (3) p. 100 de magnésie.

Traités par l'eau froide, ces cristaux perdent leur transparence, deviennent blancs-laiteux, tout en conservant à peu près leur forme cristalline; jetés dans un filtre et lavés, ils ont donné : magnésie 29,3 (4), eau 38,7 p. 100 : c'est la composition du carbonate neutre de magnésie.

Bouillis longtemps dans l'eau jusqu'au départ complet du carbonate d'ammoniaque, ils présentent l'aspect de la magnésie blanche, légère comme elle, mais en petites masses détachées, comme si chaque cristal s'était boursouflé en se détruisant; l'analyse a donné sur deux produits différents :

	(1)	(2)
Magnésie.	44,2	44,61
Eau	21,4	21,64

ce qui donne assez approximativement les nombres de la magnésie blanche, qui sont :

Magnésie.	44,64
Eau......	19,62

et dont la formule est

$$(3CO^2, 3MgO) + 4HO,MgO.$$

Lorsqu'on fait bouillir la liqueur qui a déposé les cristaux du sel double, il se précipite une poussière blanche peu

(1) Matière. 0,473 = 0,078 de magnésie.
(2) Matière. 1,176 = 0,192 de magnésie.
(3) Matière. 1,040 = 0,164 de magnésie.
(4) { Matière. 0,957 = 0,211 de magnésie.
Matière. 2,020 = 0,783 d'eau.
(1) { Matière. 0,5365 = 0,164 de magnésie.
Matière. 1,454 = 0,312 d'eau.
(2) { Matière. 0,576 = 0,257 de magnésie.
Matière. 1,146 = 0,248 d'eau.

abondante, car le sel double est peu soluble dans l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque. L'analyse a donné, sur deux produits différents :

	(1)	(2)
Magnésie.	44,86	45,00
Eau......	21,58	21,80

nombres assez rapprochés de ceux de la magnésie blanche.

Ce sel est insoluble dans l'eau pure, contrairement à l'opinion émise par M. Guibourt; elle le décompose comme l'avait avancé Bucholz. Il est soluble, mais très-peu dans l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque; aussi, quand on met dans l'eau pure une certaine quantité de ce sel, elle ne renferme que des traces de magnésie maintenue en dissolution par du carbonate d'ammoniaque, provenant de la décomposition d'une portion qui passe à l'état de carbonate neutre de magnésie.

Carbonate double de zinc et d'ammoniaque.

Pour l'obtenir, on précipite du carbonate de zinc. Le précipité jeté sur un filtre, lavé et traité sur le filtre lui-même par une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, la liqueur qui passe laisse déposer de beaux cristaux parfaitement isolés, assez gros et brillants, pourvu qu'ils se déposent lentement et contre les parois mêmes du vase. Lorsqu'on reçoit la liqueur dans un verre à pied, présentant par conséquent une large surface à l'évaporation du carbonate d'ammoniaque, les cristaux se forment en longues aiguilles groupées en étoiles, formant une pellicule à la surface du liquide : les cristaux sont des prismes rectangulaires droits.

Il arrive quelquefois que la partie qui reste sur le filtre se change en entier en cristaux aiguillés de carbonate double; mais je n'ai pu opérer cette transformation à volonté, comme pour le sel que j'ai étudié précédemment.

---

(1) { Matière. 1,518 = 0,681 de magnésie.
      Matière. 1,904 = 0,411 d'eau.

(2) { Matière. 1,020 = 0,359 de magnésie.
      Matière. 1,422 = 0,310 d'eau.

Le meilleur moyen pour obtenir de beaux et gros cristaux est de filtrer dans une éprouvette à pied jusqu'à ce que la liqueur soit à la hauteur de son bord supérieur, là où l'entonnoir est en contact avec elle; alors on ajoute dans le filtre où se trouve un excès de carbonate de zinc non dissous, des fragments solides de carbonate d'ammoniaque : la liqueur se trouve ainsi constamment saturée, et dissout tout ce qu'elle peut dissoudre de carbonate de zinc, vu son contact prolongé avec lui; l'eau s'évapore lentement, et lorsqu'elle est arrivée au niveau de l'extrémité inférieure du filtre, on enlève l'entonnoir : le filtre, dans la portion qui plongeait dans le liquide, est rempli le plus souvent de fort beaux cristaux du sel double, bien isolés les uns des autres. On ajoute alors quelques fragments de carbonate d'ammoniaque dans l'éprouvette, et, abandonnant la liqueur à une lente évaporation, on obtient une fort belle cristallisation. Je dois ajouter qu'il faut placer les fragments de carbonate d'ammoniaque dans une nacelle, pour les soutenir le plus près possible du niveau supérieur du liquide.

Analysés, ces cristaux ont donné

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Zinc.......	57,7	57,0	56,7	56,7	57,24
Ac. carbon.	30,80	"	31,0	"	"
Hydrogène..	"	"	2,6	"	"
Azote......	"	"	10,2	"	"
			100,5		

Matière. 1,272 = 0,735 d'oxyde de zinc.
(1) Matière. 0,690 = 135 cent. cubes d'acide carbonique. Pression, 66^{m},13; température, 24 degrés.
(2) Matière. 0,149 = 0,085 d'oxyde de zinc.
(3) Matière. 1,608 = 0,912 d'oxyde de zinc.
Matière. 0,690 = 138 cent. cubes d'acide carbonique. Pression, 66^{m},1; température, 26°,8.
Matière. 0,798 = 0,189 d'eau. 70 cent. cubes d'azote. Pression, 75^{m},73; température, 22°,5.
(4) Matière. 2,001 = 1,135 d'oxyde de zinc.
(5) Matière. 2,500 = 1,431 d'oxyde de zinc.

Ces analyses conduisent à la formule brute suivante :

$$2\,CO^2 + 2\,ZnO + H^3 + Az,$$

qui donne les nombres calculés :

Zinc.......	56,9
Ac. carbon.	31,1
Hydrogène.	2,1
Azote......	9,9
	100,0

De la formule brute, on peut déduire celle-ci :

$$CO^2\,ZnO,\ CO^2\,Zn\,H^3\,AzO,$$

dans laquelle 1 équivalent de carbonate neutre de zinc est combiné à 1 équivalent de carbonate neutre d'oxyde d'ammonium, où 1 équivalent de zinc se substitue à 1 équivalent d'hydrogène. Le corps dérivé se maintient dans cet état par le peu d'énergie de l'acide carbonique qui ne tend pas à le détruire, comme le ferait un acide plus fort, pour trouver deux bases énergiques : l'oxyde d'ammonium et l'oxyde de zinc.

Le nitrate de protoxyde de mercure ammoniacal, ainsi que le nitrate de deutoxyde ammoniacal par exemple, présentent des conditions analogues : ce sont des sels basiques. Les composés H^3Az, Hg^2O et H^3AzHgO trouvent de la stabilité en présence d'un acide saturé déjà presque complétement par une forte proportion de protoxyde et de deutoxyde de mercure. Mais l'étude des amides métalliques, ainsi que des combinaisons de l'ammoniaque avec les oxydes, chlorures, etc., métalliques, dans les composés complexes tels que les sels ammoniacaux, pourra seule éclairer leur constitution et leur rôle, lorsque dans un plus grand nombre de ces composés leurs réactions seront bien connues, et les hypothèses qui sont des jalons que l'expérimentateur peut déplacer à son gré et qui lui sont indispensables, pourront seulement alors être érigées en théorie, parce que des faits assez nombreux viendront graviter autour d'elle. L'étude des sels ammoniacaux est importante,

car c'est parmi eux que nous trouvons ces bases complexes que donne le platine et qu'on peut produire par doublement; tandis que dans l'étude des bases organiques, les forces dont on dispose pour procéder en sens inverse ne peuvent être fractionnées pour obtenir chaque phase de leur dédoublement successif.

Du reste, les formules

$$2(CO^2, ZNO), H^3Az,$$
$$2(CO^2), Zn\,O, HO, Zn\,H^2\,Az,$$

ne sont guère admissibles.

Ce sel est lentement altéré par l'action de l'eau froide qui le transforme en carbonate de zinc, les cristaux conservant leur forme en devenant mats. L'analyse m'a donné

	(1)
Oxyde de zinc..	73,1
Eau...........	12,2

La formule

$$3\,Zn\,O, 1\tfrac{1}{2}\,CO^2 + Zn\,O, 3\,HO$$

du carbonate de zinc donne

(1) Oxyde de zinc...	73,0
Eau............	12,1

L'eau bouillante le détruit rapidement, et il se réduit en une poudre dense. Quand on fait bouillir l'eau qui a donné les cristaux, cette poudre se précipite en grande quantité, ce carbonate double étant bien plus soluble que celui que nous avons étudié précédemment. J'ai analysé trois produits différents: le n° 1 provient des cristaux, les autres proviennent de la liqueur-mère.

	(1)	(2)	(3)
Oxyde de zinc.	74,08	74,38	73,99
Eau..........	12,12	11,83	12,22

(1) { Matière. 1,1195 = 0,8175 d'oxyde de zinc.
Matière. 2,840 = 0,3465 d'eau.

(1) { Matière. 1,175 = 0,875 d'oxyde de zinc.
Matière. 2,384 = 0,289 d'eau.

(2) { Matière. 0,832 = 0,620 d'oxyde de zinc.
Matière. 0,158 = 0,137 d'eau.

(3) { Matière. 0,760 = 0,562 d'oxyde de zinc.
Matière. 3,583 = 0,439 d'eau.

Ces nombres sont encore ceux du carbonate de zinc.

Le carbonate de zinc ammoniacal est très-soluble dans l'eau, tenant en dissolution du carbonate d'ammoniaque.

Les cristaux craquent sous la dent et n'ont pas de saveur bien appréciable.

Comme pour le sel magnésien, j'ai laissé quelques beaux cristaux au contact de l'air, ils ont conservé le même aspect brillant, et n'avaient subi aucune altération apparente; ils ont donné 57,17 (1) pour 100 d'oxyde de zinc.

L'alcool bouillant, agissant sur lui une demi-heure, ne lui a fait subir aucune altération. L'analyse des cristaux qui ont conservé le même brillant a donné 56,7 (2) pour 100 d'oxyde de zinc.

Par l'action d'une chaleur convenable, au moyen du bain d'huile ou à feu nu, il dégage une fumée blanche que l'on peut fixer au moyen d'un tube froid. Pour en faire l'analyse, j'ai taré un tube de verre bien sec, dans lequel j'ai reçu les vapeurs. Pesé de nouveau, il avait augmenté de 0,281 dans un cas, et de 0,314 dans l'autre.

	(1)	(2)
Ac. carbonique (3).	55,8	55,9
Hydrogène........	8,0	8,3

Le carbonate d'ammoniaque anhydre CO^2H^4Az donne 56,4 d'acide carbonique et 7,7 d'hydrogène.

Dans ces analyses je n'ai pas dosé l'azote. Je crois que les nombres obtenus suffisent pour donner une certitude sur la composition de ce produit (1).

---

(1) Matière. 0,244 = 0,1395 d'oxyde de zinc.

(2) Matière. 0,222 = 0,126 d'oxyde de zinc.

(3) (1) Matière. 0,281 = { 0,157 d'acide carbonique. 0,204 d'eau.

(2) Matière. 0,314 = { 0,1755 d'acide carbonique. 0,234 d'eau.

(1) J'ai obtenu un carbonate double de cobalt et d'ammoniaque : je n'ai pu en avoir assez pour formuler nettement sa composition ; mais cependant j'ai pu m'assurer qu'elle était bien différente des deux que je viens de décrire et

Action de l'eau sur le carbonate neutre de magnésie.

Lorsqu'on précipite à froid du sulfate de magnésie par du carbonate de soude, on sait qu'il ne se produit aucun dégagement d'acide carbonique. En ayant soin d'employer une quantité d'eau assez faible, le précipité n° 1 analysé m'a donné parfaitement la composition du carbonate neutre de magnésie : bien plus ; une portion de ce précipité lavé trois fois à l'eau bouillante m'a encore donné, à l'analyse n° 2, la composition du carbonate neutre. La première liqueur qui a passé à travers le filtre a laissé déposer à sa surface, en forme de pellicule et sur les parois du vase, des cristaux que, par l'analyse n° 3, j'ai reconnus être du carbonate neutre. Cette eau-mère, après avoir déposé ses cristaux, a été bouillie, et a donné fort peu de magnésie blanche, comparativement à la masse du carbonate neutre précipité. Enfin le précipité, mis en suspension dans l'eau et traité par l'acide carbonique gazeux, s'est dissous et a laissé une liqueur claire qui a déposé des cristaux qui, analysés, m'ont donné des résultats identiques à ceux des analyses des trois précédents produits. Ces quatre produits présentaient, du reste, le même aspect cristallin.

Voici ces analyses :

	(1)	(2)		(3)	(4)
Magnésie.	29,66	29,39	29,2	29,5	29,38
Eau......	39,33	39,28		38,7	38,97

---

de celui de cuivre que j'ai décrit ailleurs. Ce sel était en cristaux rouges brillants, feuilletés et instables.

(1)	Matière.	0,787 = 0,2335	de magnésie.
	Matière.	1,627 = 0,642	d'eau.
(2)	Matière.	0,398 = 0,117	d'eau.
	Matière.	0,644 = 0,252	d'eau.
(3)	Matière.	0,390 = 0,114	de magnésie.
	Matière.	0,684 = 0,202	de magnésie.
	Matière.	0,685 = 0,335	d'eau.
(4)	Matière.	0,810 = 0,237	de magnésie.
	Matière	0,744 = 0,290	d'eau.

La formule $CO^2 MgO, 3HO$ donne les nombres :

Magnésie.	29,58
Eau......	38,91

comme M. Berzelius l'avait annoncé. Il est donc de toute évidence que, lors de la réaction, il se précipite du carbonate neutre, dont une portion est décomposée par l'eau pour former de la magnésie blanche; il y a dégagement d'acide carbonique, qui, restant dans l'eau, dissout une partie du carbonate neutre non décomposé, pour l'abandonner ensuite lorsqu'il s'en va; mais la quantité de la magnésie blanche est si faible, que les nombres fournis par l'analyse du carbonate neutre n'en sont nullement modifiés. M. Berzelius, en précipitant à froid du sulfate de magnésie par du carbonate de potasse, obtint un carbonate neutre bien plus mélangé de magnésie blanche, puisque l'analyse lui donna les nombres suivants :

Magnésie.	36,40
Eau......	33,35

Cette différence est d'autant plus marquée que le précipité que j'avais obtenu, après avoir été lavé trois fois à l'eau bouillante, m'a encore donné les nombres du carbonate neutre. Je dois dire, du reste, que le précipité n'a jamais été filtré qu'après être demeuré douze heures dans le liquide au milieu duquel il avait été obtenu, où il avait acquis un aspect cristallin qu'il n'avait pas lors de sa production. Peut-être dans ces circonstances présente-t-il plus de stabilité vis-à-vis de l'action de l'eau bouillante; mais quelle que soit la cause de cette stabilité, elle explique la difficulté que l'on éprouve lorsque l'on veut avoir de la magnésie blanche : aussi faut-il faire plusieurs analyses d'essais pour être certain d'avoir obtenu ce sel remarquable, car la réaction qu'il produit n'a rien de brusque, rien de tranché.

NOUVELLES ANALYSES DU DIOPTASE ;

PAR M. A. DAMOUR.

Parmi les minéraux que l'ensemble de leurs caractères a fait considérer, jusqu'à ce jour, comme espèces bien distinctes, il s'en trouve un assez grand nombre dont la composition n'est pas encore nettement établie. L'incertitude où l'on est resté à leur égard me paraît avoir pour cause, soit la grande rareté de ces minéraux qui n'ont pu être soumis à des essais chimiques réitérés, soit le défaut de concordance entre les résultats des différentes analyses qui devaient déterminer leur nature. Pour empêcher la confusion de s'introduire dans l'étude laborieuse des combinaisons naturelles inorganiques, et pour établir les bases d'une bonne classification, les minéralogistes ont généralement admis qu'une substance minérale ne devrait prendre place dans la nomenclature des espèces, qu'autant que plusieurs analyses régulières auraient démontré dans cette substance la présence constante des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. Cette règle une fois adoptée, on conçoit qu'il est devenu nécessaire de recommencer la plupart des analyses anciennes jusqu'à ce que les résultats obtenus et comparés entre eux aient montré cet accord permanent qui doit garantir leur exactitude. Au nombre des substances qui m'ont paru mériter un nouvel examen, je dois ranger le dioptase, connu depuis longtemps par la beauté de sa couleur verte, la netteté de ses cristaux, mais dont plusieurs analyses faites successivement par MM. Lowitz, Vauquelin et Hess présentaient entre elles des différences considérables. MM. Dufrénoy et Delesse ayant bien voulu me remettre des cristaux très-purs de dioptase, j'ai profité de leur obligeance pour étudier la composition de ce minéral.

J'ai cherché d'abord à reconnaître sa pesanteur spécifique : je l'ai trouvée égale à 3,278, nombre identique à celui déjà indiqué par M. Mohs.

Les autres caractères physiques du dioptase ayant été suffisamment décrits dans les Traités de minéralogie, je me dispenserai de les citer de nouveau.

Chauffé dans le tube, il laisse dégager de l'eau et noircit.

A la flamme du chalumeau, sur une coupelle, le sel de phosphore le dissout en donnant la réaction du cuivre et en laissant un squelette de silice.

Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique le décomposent facilement lorsqu'il n'a pas été chauffé au rouge et le réduisent en gelée. Ils ne l'attaquent que très-lentement après qu'il a été privé d'eau par la calcination.

Une dissolution bouillante de potasse caustique ne lui fait subir aucun changement.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque attaquent la poudre du minéral, surtout à l'aide de la chaleur. Pour activer cette décomposition, il est utile de décanter et de renouveler souvent le liquide dissolvant. Cette opération est longue; une proportion notable de silice se dissout en même temps que l'oxyde de cuivre; une autre portion reste en flocons qui se déposent au fond de la liqueur.

La propriété que possède le carbonate d'ammoniaque, de dissoudre la plupart des combinaisons de cuivre, s'oppose, comme on le voit, à ce qu'on puisse séparer d'une manière exacte, au moyen de cet agent, les silicates de cuivre des mélanges de carbonate et d'oxyde cuivrique.

Dans une première analyse, j'ai attaqué par l'acide chlorhydrique le dioptase, préalablement réduit en poudre fine et séché dans le vide, à la température ordinaire.

La liqueur acide a été évaporée à siccité, reprise par l'acide chlorhydrique et par l'eau et filtrée. La silice a été ainsi séparée. Après l'avoir pesée, je l'ai fait bouillir avec de la potasse liquide qui l'a dissoute presque entièrement,

et n'a laissé qu'une faible quantité du minéral inattaqué. J'ai retranché ce résidu du poids total de la matière employée et du poids de la silice.

A la liqueur acide séparée de la silice, j'ai ajouté de la potasse caustique en excès. Il s'est précipité de l'hydrate cuivrique bleu-verdâtre qui s'est bientôt converti en oxyde cuivrique noir lorsque la liqueur qui le tenait en suspension a été chauffée. Cet oxyde a été recueilli sur un filtre, puis chauffé au rouge vif et pesé.

La liqueur alcaline séparée de l'oxyde cuivrique, étant essayée par différents réactifs, et notamment par l'hydrosulfate d'ammoniaque, ne m'a paru renfermer aucune autre substance.

L'oxyde cuivrique obtenu n'était pas complétement pur. Je l'ai fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique; j'ai filtré la dissolution pour recueillir une petite quantité de silice insoluble que j'ai réunie à celle obtenue précédemment, et que j'ai retranchée du poids de l'oxyde cuivrique.

La dissolution claire a été soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré : il s'est précipité une quantité considérable de sulfure de cuivre qui, recueilli sur un filtre, a été lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

La liqueur séparée du sulfure de cuivre a été chauffée avec un peu de chlorate de potasse pour décomposer l'hydrogène sulfuré et pour peroxyder le fer qu'elle contenait. Elle a été ensuite saturée d'ammoniaque. Il s'est précipité un peu d'oxyde ferrique que j'ai recueilli sur un filtre. La liqueur séparée de l'oxyde ferrique renfermait encore un peu de chaux et de magnésie qui ont été précipitées successivement par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude et d'ammoniaque.

Le poids de ces différents oxydes a été séparé du poids trouvé précédemment pour l'oxyde cuivrique.

L'eau a été dosée à part en chauffant au rouge vif $0^{gr},8770$ du minéral placé au fond d'un creuset de platine muni de

son couvercle; la perte qu'il avait subie par cette calcination correspondait à la quantité d'eau dégagée.

L'analyse faite sur 1gr,4270 a produit :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,5205	0,3647	0,1895	2
Oxyde cuivrique.	0,7150	0,5010	0,1010	1
Eau............	0,1627	0,1140	0,1013	1
Oxyde ferrique..	0,0060			
Carb. de chaux..	0,0050			
Magnésie.......	Traces.			
	1,4092			

D'après cette analyse, les quantités d'oxygène de l'oxyde cuivrique, de l'eau et de la silice, sont entre elles à peu près comme les nombres 1, 1, 2.

Ces résultats, tout à fait semblables à ceux que M. Hess avait déjà obtenus dans son analyse du même minéral, me paraissent justifier la formule déjà adoptée $\dot{C}u^3 \dddot{S}i^2 \dot{H}^3$.

Dans une seconde analyse, le minéral réduit en poudre par la lévigation a été mis en digestion à une chaleur modérée avec du carbonate d'ammoniaque. La liqueur, qui s'est colorée en bleu très-promptement, a été décantée à plusieurs reprises et remplacée chaque fois par une quantité égale du liquide dissolvant. L'attaque a duré plusieurs jours; une quantité notable de silice a été mise à nu, mais les parties les plus grossières de la poudre exigent trop de temps pour se dissoudre; je les ai séparées par le lavage à l'eau pure et par la décantation de la liqueur ammoniacale (A).

Cette poudre insoluble a été chauffée avec une dissolution de potasse caustique. Par cette opération, la matière inattaquée a été séparée de la silice floconneuse qui est restée en dissolution dans la liqueur alcaline (B).

La liqueur ammoniacale (A), colorée par le cuivre, a été filtrée, puis évaporée très-lentement dans une capsule de porcelaine jusqu'à siccité complète. Le résidu sec, traité

par l'acide chlorhydrique, s'est dissous promptement avec effervescence. La liqueur acide a été évaporée à siccité, reprise par l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et filtrée. Il est resté sur le filtre une quantité très-notable de silice. Cette matière avait donc été dissoute par le carbonate d'ammoniaque en même temps que l'oxyde cuivrique. Elle a été pesée à part, après un lavage convenable et une forte calcination. Traitée ensuite à chaud par la potasse liquide, elle s'est dissoute complétement.

L'oxyde cuivrique contenu dans la liqueur acide séparée de la silice a été précipité à chaud par la potasse caustique, puis recueilli et pesé.

La dissolution de potasse (B), contenant la silice séparée du minéral inattaqué, a été sursaturée d'acide chlorhydrique et évaporée à siccité. Le résidu salin, repris par l'acide chlorhydrique et par l'eau chaude, s'est dissous en laissant un dépôt de silice. Cette matière a été recueillie et pesée après un lavage et une calcination convenables.

En opérant sur 0gr,9385 du minéral, j'ai obtenu :

Silice soluble dans le carbon. d'ammoniaque....	0,0940	= 0,2190	= 0,4975	= 0,5609 silicate cuivrique hydraté.	
Silice soluble dans la potasse liquide....	0,1250				
Oxyde cuivrique dissous dans le carbonate d'ammoniaque....		0,2785			
Eau combinée, calculée d'après la formule $\dot{C}u^{3}\,\dddot{S}i^{2}\,\dot{H}^{3}$.......			0,0634		
Matière inattaquée...............................				0,3760	
				0,9369	

La quantité du minéral décomposé par le carbonate d'ammoniaque s'élevait donc à 0gr,5609.

Les résultats que je viens d'exposer peuvent être présentés ainsi qu'il suit :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,2190	0,3893	0,2022	2
Oxyde cuivrique.	0,2785	0,4951	0,0999	1
Eau............	0,0634	0,1127	0,1001	1
Mat. inattaquée.	0,3760			
	0,9369			

Comme on le voit, cette méthode d'analyse m'a conduit, mieux que la première, à des résultats qui diffèrent peu de ceux donnés par le calcul; mais elle a l'inconvénient d'occasionner une perte de temps considérable par l'obligation qu'elle impose de pulvériser complétement le minéral et de le soumettre à une digestion prolongée dans le carbonate ammoniacal.

Il restait à analyser la portion qui avait résisté à l'action du carbonate d'ammoniaque et de la dissolution de potasse. J'ai dit plus haut qu'elle s'élevait à $0^{gr},3760$.

Après l'avoir séchée dans le vide, je l'ai chauffée avec précaution jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine fermé de son couvercle. Par suite de cette calcination, elle a perdu $0^{gr},0440$ que je considère comme représentant le poids de l'eau dégagée.

La poudre privée d'eau était d'une couleur noire foncée; mise en digestion dans l'acide chlorhydrique concentré, elle a laissé dissoudre beaucoup d'oxyde cuivrique. La liqueur acide a été décantée et renouvelée plusieurs fois. Il est resté un dépôt insoluble formé de silice colorée en gris foncé par de l'oxyde cuivrique. Pour obtenir la silice à l'état de pureté, il a fallu la fondre avec du carbonate de soude, redissoudre le tout dans l'acide chlorhydrique, et séparer enfin la silice par la méthode ordinaire.

La liqueur acide qui contenait l'oxyde cuivrique a été sursaturée à chaud par la potasse caustique; l'oxyde cuivrique s'est précipité complétement.

J'ai obtenu ainsi :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,1400	0,3723	0,1934	2
Oxyde cuivrique.	0,1915	0,5093	0,1027	1
Eau...........	0,0440	0,1170	0,1039	1
	0,3755			

Ces résultats démontrent clairement que la portion du minéral décomposée par le carbonate d'ammoniaque et celle qui avait résisté à l'action de cet agent étaient de même nature; il est très-probable que, réduite à un état de division

convenable et soumise à une digestion prolongée, cette matière eût été décomposée entièrement.

D'après ce qui précède, et en vue de l'accord qui existe entre ces dernières analyses et celles bien antérieures de M. Hess, sur le dioptase, je me crois fondé à regarder la question comme résolue, en ce qui concerne la nature de cette espèce minérale; la formule $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 \dot{H}^3$ me paraît donc représenter convenablement sa composition.

RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS DEPUIS DIX ANS

Par M. L. MARIANINI (1),

Correspondant de l'Institut.

Traduit de l'italien par J. Usiglio.

Mémoire sur le ré-électromètre, instrument qui sert à mesurer l'intensité des courants électriques instantanés et non instantanés (leyd-électriques et voltaïques), *et sur plusieurs analogies que ces courants offrent entre eux*. (Publié à Modène en février 1838.)

PREMIÈRE PARTIE.

Origine et description de l'instrument.

Au mois de mars 1833, le professeur del Negro publia des expériences par lesquelles il établissait qu'un électromoteur était d'autant plus énergique qu'il contenait moins de zinc, cette énergie étant proportionnelle aux périmètres des plaques et non à leurs surfaces. Ces résultats étaient bien différents de ceux auxquels j'étais parvenu dans les expériences que j'avais déjà faites sur le même sujet à l'aide du galvanomètre. Je repris alors ces expériences, et cette fois, pour mesurer l'intensité des courants, je me servis de l'aimantation que les courants voltaïques produisent dans le fer. Mais au lieu de me servir, comme l'avait fait M. le professeur

(1) Les extraits que je vais publier sont traduits sur l'original italien qui m'a été envoyé par M. Marianini lui-même. Dans ces extraits, l'auteur ne suit pas l'ordre chronologique des Mémoires, ayant uniquement en vue les rapports de dépendance que ces Mémoires offrent entre eux. (*J. Usiglio.*)



de Padoue, des poids que pouvaient soutenir les aimants temporaires produits par les courants, j'eus recours aux déviations déterminées dans une aiguille aimantée par la polarité qu'acquiert un cylindre de fer doux, environné d'un fil en forme d'hélice, lorsqu'on fait passer par ce fil un courant fermé. J'obtins par ce moyen des résultats analogues à ceux que j'avais déjà obtenus par le galvanomètre. Je fus alors frappé de voir que cet instrument si simple pouvait être substitué au galvanomètre lui-même dans les expériences sur les courants voltaïques, et qu'il offrait un moyen facile d'étudier les phénomènes résultant de cette propriété des courants, de communiquer ou d'enlever au fer la polarité magnétique.

Voici la description de l'instrument tel que je l'ai employé dans mes premières recherches :

Il est formé d'un cylindre en fer doux de 2 millimètres de diamètre et de 7 centimètres de long, recouvert de soie, sur lequel s'enroule en hélice un fil de cuivre argenté, aussi recouvert de soie, et ayant $\frac{1}{5}$ de millimètre de diamètre.

Le fil de cuivre s'enroule soixante fois autour du cylindre en fer doux, et le couvre complétement, sans que jamais les spires de l'hélice se superposent. Ce fil dépasse de quelques décimètres les extrémités du cylindre en fer.

On fixe le cylindre ainsi disposé sur le couvercle d'une boîte dans laquelle on a placé une aiguille de boussole de 8 centimètres de long, et qui repose au moyen d'un petit chapeau en verre, sur un pivot d'acier très-aigu. L'axe du cylindre en fer doit faire un angle droit avec celui de l'aimant, quand celui-ci est dans l'état d'équilibre, et les centres de figure de l'aimant et du cylindre sont placés dans la même verticale et distants entre eux d'environ 15 millimètres. Pour rendre les communications plus faciles, on ajoute aux appendices de la spirale en cuivre deux petites lames en plomb.

D'après cette disposition, il est évident que si, par une cause quelconque, le cylindre en fer acquiert les polarités magnétiques, si par conséquent, dans la partie qui est vers l'est, s'accumule le fluide austral, et dans la partie qui est vers l'ouest, le fluide boréal, le pôle sud du cylindre attirera le pôle nord de l'aiguille et repoussera le pôle sud ; le pôle nord du cylindre attirera le pôle sud de l'aiguille et repoussera le pôle nord; on aura donc quatre forces qui toutes tendront à faire tourner l'aiguille dans le même sens.

L'aimantation produite dans un de ces cylindres, par un courant de deux lames de cuivre et de zinc d'environ 2 décimètres carrés de surface, plongées dans de l'eau salée, a déterminé une déviation instantanée de 30 degrés, et une déviation permanente de 18 degrés.

Si, après avoir enroulé une hélice sur l'ancre d'un aimant, on

met en communication les extrémités de cette hélice avec les extrémités de celle qui environne le cylindre en fer doux, on voit se manifester, au moment du contact de l'ancre avec l'aimant, et au moment de leur séparation, non-seulement des indices sensibles d'aimantation dans le cylindre, mais encore, et dans les deux cas, un changement de signe de la polarité.

Je me suis convaincu cependant que ces courants électro-magnétiques sont très-faibles et d'une durée presque instantanée; car j'ai remarqué que si on arrête l'aiguille du galvanomètre à l'instant précis du contact de l'ancre avec l'aimant, bien qu'on la laisse libre immédiatement après que ce contact a eu lieu, la déviation est à peine le huitième de ce qu'elle eût été si l'aiguille eût toujours été libre et eût pu subir l'action du courant au moment même du contact. Ce fait me suggéra la pensée que mon instrument pourrait servir à mesurer les courants plus instantanés encore que produisent les étincelles, et les décharges de l'électricité ordinaire; l'expérience vint me prouver que je ne m'étais pas trompé dans mes prévisions.

En faisant passer autour de l'hélice qui environne le petit cylindre en fer doux, la décharge d'une petite bouteille de Leyde dont l'armature n'avait guère plus de 1 décimètre carré de surface, j'ai obtenu une déviation de 60 degrés. La décharge d'une jarre d'environ 25 décimètres carrés de surface, chargée par une pile de 150 couples, produisit une déviation de 5 degrés.

En faisant passer, par le fil du galvanomètre de Nobili, une très-forte décharge de la bouteille, je n'observai aucune déviation, tandis que la décharge secondaire de la même bouteille, après la première décharge, détermina dans mon instrument une déviation de 70 degrés.

Ayant déchargé, à l'aide d'un excitateur métallique, la petite bouteille que j'avais fortement chargée, je vis qu'elle pouvait produire des déviations sensibles jusqu'à la quarante-deuxième décharge secondaire : dans ces expériences, je fis passer par le fil de l'hélice les premières vingt-cinq décharges à 2 secondes d'intervalle, et les autres à 4 secondes. J'obtins ainsi des déviations en mettant une des extrémités de l'hélice qui entoure le cylindre en communication avec les coussins de la machine électrique, et, à l'autre extrémité, avec le conducteur de cette même machine, ou même avec le sol.

Ces faits m'ayant prouvé d'une manière évidente que mon instrument pouvait également servir à rendre sensibles les courants voltaïques, les courants électro-magnétiques et les courants produits par l'électricité ordinaire, j'ai proposé de l'appeler *réomètre* ou *ré-électromètre*.

Cependant si les courants ont une trop grande intensité, l'instrument, tel que je l'ai décrit, est beaucoup trop sensible. Mais rien n'est plus facile que de diminuer cette sensibilité, soit en dimi-

nuant le nombre des spires qui environnent le cylindre en fer, soit en employant pour cette hélice un fil d'un diamètre moindre, soit en diminuant les dimensions du cylindre en fer, soit enfin en le plaçant à une plus grande distance de l'aiguille aimantée. On peut donner au même instrument différents degrés de sensibilité, en le construisant de manière à ce qu'on puisse à volonté augmenter ou diminuer la distance qui sépare le cylindre de l'aimant, ou mieux encore, en enroulant autour du cylindre une seconde hélice ayant un moins grand nombre de spires que la première; et de même successivement une troisième, une quatrième hélice. Ainsi, lorsque les courants, en passant par le premier fil, produisent une déviation permanente de plus de 60 degrés, on les fait passer dans le second fil, dans le troisième, ou dans le quatrième, selon leur intensité, et l'on parvient ainsi à obtenir pour tous les courants une déviation que ne dépasse pas le 60ᵉ degré.

Le fer conserve la polarité acquise, surtout quand il est aimanté par la bouteille de Leyde, et cette propriété est très-utile dans plusieurs circonstances. Cependant, lorsqu'il s'agit d'expérience où l'aiguille doit conserver la position naturelle, il faut, à chaque fois qu'on opère, enlever au fer la polarité acquise.

Le galvanomètre vertical peut être très-avantageusement remplacé dans les cours publiques par un ré-électromètre disposé verticalement et construit avec des dimensions plus considérables que celles que je viens d'indiquer.

Si on veut augmenter la sensibilité de l'instrument, on n'a qu'à diminuer le poids, à augmenter la mobilité de l'aiguille aimantée, et à introduire dans l'hélice un faisceau de fils de fer très-délié au lieu du cylindre unique.

Des expériences précédentes m'ayant prouvé que le fer doux qui a déjà été aimanté, présente des variations considérables dans sa disposition à reprendre les propriétés magnétiques, je conçus l'idée d'enrouler l'hélice non pas sur le fer lui-même, mais sur un petit tube en verre dans lequel on peut facilement introduire le cylindre en fer ou le faisceau des fils et les changer à volonté.

Voici la description de l'instrument tel que je l'ai employé dans les expériences les plus délicates :

Un anneau en bois est posé horizontalement sur un autre anneau supporté par trois pieds de 8 à 9 centimètres de hauteur. Le premier anneau est recouvert à sa partie supérieure d'une feuille de carton sur laquelle est tracée une division graduée. Un cylindre en verre semblable à ceux employés dans les galvanomètres de Nobili porte une aiguille à coudre, médiocrement aimantée, et longue de 5 $\frac{1}{2}$ centimètres. Le cylindre en verre est suspendu à un fil de soie très-fin, de sorte que l'aiguille est maintenue dans une position horizontale au-dessus du carton, et que sa projection est précisément le diamètre de la périphérie graduée. Du bord du second anneau descend une tige verticale en cuivre qui en supporte une

autre horizontale, et cette dernière, au moyen d'un petit anneau en cuivre muni d'une vis de pression, peut se mouvoir le long de la tige verticale et y être fixée à une hauteur quelconque. Cette tige horizontale a pour longueur le rayon de l'anneau supérieur et porte à son extrémité un tube de verre de 6 centimètres de long et dont le diamètre intérieur est de 10 à 12 millimètres. C'est autour de ce tube que l'on enroule l'hélice en cuivre, et l'on introduit dans son intérieur le fer que l'on veut aimanter.

Avec le ré-électromètre à aiguille suspendue, j'ai obtenu une déviation de près de 1 degré sous l'action d'un courant induit dans un gros fil métallique de 1 mètre de long par une décharge électrique de moyenne intensité qui parcourait un autre fil métallique semblable et parallèle au premier, dont il était séparé par une distance de 80 centimètres.

SECONDE PARTIE.

Expériences sur quelques analogies entre les courants électriques instantanés et les courants voltaïques.

En se servant du galvanomètre, on s'est assuré que toutes les fois que l'intensité d'un électromoteur augmente, sa conductibilité et celle du conducteur qui forme le circuit restant constantes, l'effet que cet électromoteur produit sur une aiguille aimantée augmente aussi (1).

La tension d'un courant instantané est indépendante du conducteur qu'on lui fait parcourir; par conséquent, si ce courant est analogue aux courants voltaïques, il devra, toutes les fois que sa tension augmente, agir avec plus d'énergie sur le fer qu'il polarise. En effet, l'expérience est venue confirmer ces assertions.

Si on décharge, à travers la spirale d'un ré-électromètre, une bouteille chargée successivement par une, deux, trois et quatre étincelles d'un électrophore, on verra que les déviations sont proportionnelles à ces différentes tensions. On observe les mêmes phénomènes si l'on charge la bouteille avec un électromoteur de 50, de 100, de 150 et 200 couples.

La tension que le nombre de couples détermine dans un électromoteur tend à augmenter ou à diminuer son action sur l'aiguille aimantée, lorsque le courant doit traverser, outre le fil du galvanomètre, un fil conducteur humide, ou un long fil métallique.

Mais quelle que soit la tension des décharges électriques, quels que soient les conducteurs qu'on leur fait parcourir, elles n'ont pour nos sens qu'une durée instantanée. Cependant, au moyen du ré-électromètre, il est facile d'apprécier une différence dans les effets de ces décharges lorsqu'elles n'ont à traverser que le fil de

(1) Cette proposition et les suivantes sont insérées dans l'*Essai des expériences électrométriques de M. Marianini*, et dans l'extrait de cet ouvrage qui a été inséré dans le numéro des *Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1826.

l'hélice, ou bien lorsqu'elles doivent en outre parcourir un autre conducteur ; et dans les deux cas cette différence est d'autant plus notable que la tension varie davantage.

J'ai prouvé ces faits par cinq expériences, dont voici deux principales :

Le courant de la petite bouteille de Leyde, chargée par l'étincelle d'un grand électrophore, fit dévier de 36 degrés l'aiguille du ré-électromètre ; mais lorsque j'obligeai le courant à traverser en outre une couche d'eau, la déviation ne fut plus que de 20 degrés.

Après avoir chargé par deux tours de la machine électrique la petite bouteille, et une autre bouteille d'une dimension plus considérable, je fis passer successivement les deux décharges par le fil de l'instrument, et dans les deux cas la déviation fut de 50 degrés. Mais quand je fis passer en outre la décharge à travers un individu, la petite bouteille donna une déviation de 40 degrés, et la grande de 15 degrés.

Les effets qu'un électromoteur produit sur un galvanomètre, toutes circonstances égales d'ailleurs, augmentent avec la dimension des plaques. Ce même phénomène a été observé sur le ré-électromètre en agissant avec des bouteilles de capacité différente, mais chargée à la même tension, surtout si la tension est très-faible. Trois bouteilles, dont les surfaces armées étaient entre elles comme les nombres 1, 19, 50, ayant été chargées par une pile de 200 couples, ont produit des déviations qui étaient comme les nombres 1, 8, 15.

Au moyen du condensateur et des grenouilles galvaniques, Volta a démontré que toutes les fois que l'on ferme le circuit de la pile par des arcs formés d'une suite de conducteurs humides, ce courant se subdivise entre tous ces conducteurs. En me servant du galvanomètre, j'ai observé que cette répartition du courant a lieu lors même qu'on forme le circuit voltaïque au moyen de fils métalliques, soit qu'on applique ces fils tous en même temps ou les uns après les autres, soit que quelques-uns aient une longueur de plusieurs centaines de mètres, et d'autres seulement quelques centimètres.

Je m'étais assuré, avant même la découverte du ré-électromètre, que dans les conducteurs non métalliques les courants instantanés ne suivaient pas toujours la route la plus courte, mais que souvent ils prenaient le chemin le plus long et le moins conducteur. Je tendis deux gros fils de cuivre de 60 mètres de long, parallèles entre eux et isolés ; une personne touchait de chaque main un des deux fils dans un point rapproché des extrémités qui devaient être mises en contact avec les deux armatures d'une bouteille de Leyde chargée ; à une distance de 30 mètres de ce premier arc de communication, deux autres individus en établissaient un second entre les deux mêmes fils, et trois autres personnes enfin formaient un troisième arc aux extrémités opposées.

Au moment de la décharge, les six personnes éprouvèrent la secousse, ce qui prouve que le courant leyd-électrique se comporte dans les conducteurs imparfaits comme le courant voltaïque, par rapport aux conducteurs humides et métalliques.

Le ré-électromètre est venu démontrer, de plus, que les effets de ces deux espèces de courants sont analogues aussi dans les conducteurs parfaits.

Après avoir ajouté, de chaque côté des appendices du ré-électromètre, un fil de cuivre de 1 mètre de long, je plongeai les extrémités de ces fils dans deux godets pleins de mercure; d'un autre côté, je joignis aux appendices d'un autre ré-électromètre 90 mètres d'un fil semblable dont je fis aussi plonger les extrémités dans les mêmes godets; je déchargeai alors une bouteille de Leyde en mettant l'armature extérieure en communication avec le mercure d'un godet, et l'armature intérieure en communication avec le mercure de l'autre, et je vis que le ré-électromètre le plus rapproché déviait de 25 degrés, le second de 70 degrés.

A ce même fil métallique de 90 mètres, j'ai ajouté une couche d'eau de puits de l'épaisseur de 3 centimètres, et compris entre deux lames de plomb de 1 centimètre carré de surface. Ayant renouvelé la décharge, le ré-électromètre éloigné dévia de 2 degrés; le plus rapproché dévia de 33 degrés.

Il y a longtemps qu'à l'aide du galvanomètre j'ai démontré que l'on peut détourner une partie du courant voltaïque qui parcourt un fil métallique, en se servant d'un autre fil dont les extrémités communiquent avec deux points du premier fil, surtout si ces points ne sont pas trop rapprochés entre eux. J'ai constaté aussi que plus les points de contact sur le premier fil sont éloignés l'un de l'autre, plus est grande la quantité d'électricité que l'on détourne du premier courant. Bien plus encore; on peut détourner une partie du courant qui traverse le second fil, en se servant d'un troisième fil disposé de la même manière, et ainsi de suite pour un quatrième et un cinquième fil. Les mêmes phénomènes ont lieu pour les courants leyd-électriques.

Je fis passer la décharge de la bouteille de Leyde par un fil de cuivre de 2 mètres de long: deux points de ce fil, placés à $1^m,5$ de distance, communiquaient avec les extrémités de l'hélice d'un ré-électromètre qui marqua alors une déviation de $5°,5$.

Ces points ne furent plus qu'à une distance de 2 décimètres; le ré-électromètre n'indiqua plus aussi que 1 degré de déviation.

Je mis en communication deux points du fil de cuivre destiné à recevoir la décharge de la bouteille de Leyde, avec les extrémités d'un second fil long aussi de 2 mètres, et prenant sur ce deuxième fil deux points distants entre eux de 1 mètre et quelques décimètres, je les fis communiquer avec les extrémités de la spirale d'un ré-électromètre; je fis alors passer la décharge, et l'aiguille dévia de 2 degrés environ.

son couvercle; la perte qu'il avait subie par cette calcination correspondait à la quantité d'eau dégagée.

L'analyse faite sur $1^{gr},4270$ a produit :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,5205	0,3647	0,1895	2
Oxyde cuivrique.	0,7150	0,5010	0,1010	1
Eau............	0,1627	0,1140	0,1013	1
Oxyde ferrique..	0,0060			
Carb. de chaux..	0,0050			
Magnésie.......	Traces.			
	1,4092			

D'après cette analyse, les quantités d'oxygène de l'oxyde cuivrique, de l'eau et de la silice, sont entre elles à peu près comme les nombres 1, 1, 2.

Ces résultats, tout à fait semblables à ceux que M. Hess avait déjà obtenus dans son analyse du même minéral, me paraissent justifier la formule déjà adoptée $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 \dot{H}^3$.

Dans une seconde analyse, le minéral réduit en poudre par la lévigation a été mis en digestion à une chaleur modérée avec du carbonate d'ammoniaque. La liqueur, qui s'est colorée en bleu très-promptement, a été décantée à plusieurs reprises et remplacée chaque fois par une quantité égale du liquide dissolvant. L'attaque a duré plusieurs jours; une quantité notable de silice a été mise à nu, mais les parties les plus grossières de la poudre exigent trop de temps pour se dissoudre; je les ai séparées par le lavage à l'eau pure et par la décantation de la liqueur ammoniacale (A).

Cette poudre insoluble a été chauffée avec une dissolution de potasse caustique. Par cette opération, la matière inattaquée a été séparée de la silice floconneuse qui est restée en dissolution dans la liqueur alcaline (B).

La liqueur ammoniacale (A), colorée par le cuivre, a été filtrée, puis évaporée très-lentement dans une capsule de porcelaine jusqu'à siccité complète. Le résidu sec, traité

par l'acide chlorhydrique, s'est dissous promptement avec effervescence. La liqueur acide a été évaporée à siccité, reprise par l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et filtrée. Il est resté sur le filtre une quantité très-notable de silice. Cette matière avait donc été dissoute par le carbonate d'ammoniaque en même temps que l'oxyde cuivrique. Elle a été pesée à part, après un lavage convenable et une forte calcination. Traitée ensuite à chaud par la potasse liquide, elle s'est dissoute complétement.

L'oxyde cuivrique contenu dans la liqueur acide séparée de la silice a été précipité à chaud par la potasse caustique, puis recueilli et pesé.

La dissolution de potasse (B), contenant la silice séparée du minéral inattaqué, a été sursaturée d'acide chlorhydrique et évaporée à siccité. Le résidu salin, repris par l'acide chlorhydrique et par l'eau chaude, s'est dissous en laissant un dépôt de silice. Cette matière a été recueillie et pesée après un lavage et une calcination convenables.

En opérant sur 0gr,9385 du minéral, j'ai obtenu :

Silice soluble dans le carbon. d'ammoniaque....	0,0940	= 0,2190	= 0,4975	= 0,5609 silicate cuivrique hydraté.
Silice soluble dans la potasse liquide....	0,1250			
Oxyde cuivrique dissous dans le carbonate d'ammoniaque....	0,2785			
Eau combinée, calculée d'après la formule $\dot{C}u^3\,\dddot{S}i^2\,\dot{H}^3$.......	0,0634			
Matière inattaquée..............................				0,3760
				0,9369

La quantité du minéral décomposé par le carbonate d'ammoniaque s'élevait donc à 0gr,5609.

Les résultats que je viens d'exposer peuvent être présentés ainsi qu'il suit :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,2190	0,3893	0,2022	2
Oxyde cuivrique.	0,2785	0,4951	0,0999	1
Eau............	0,0634	0,1127	0,1001	1
Mat. inattaquée.	0,3760			
	0,9369			

Comme on le voit, cette méthode d'analyse m'a conduit, mieux que la première, à des résultats qui diffèrent peu de ceux donnés par le calcul; mais elle a l'inconvénient d'occasionner une perte de temps considérable par l'obligation qu'elle impose de pulvériser complétement le minéral et de le soumettre à une digestion prolongée dans le carbonate ammoniacal.

Il restait à analyser la portion qui avait résisté à l'action du carbonate d'ammoniaque et de la dissolution de potasse. J'ai dit plus haut qu'elle s'élevait à $0^{gr},3760$.

Après l'avoir séchée dans le vide, je l'ai chauffée avec précaution jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine fermé de son couvercle. Par suite de cette calcination, elle a perdu $0^{gr},0440$ que je considère comme représentant le poids de l'eau dégagée.

La poudre privée d'eau était d'une couleur noire foncée; mise en digestion dans l'acide chlorhydrique concentré, elle a laissé dissoudre beaucoup d'oxyde cuivrique. La liqueur acide a été décantée et renouvelée plusieurs fois. Il est resté un dépôt insoluble formé de silice colorée en gris foncé par de l'oxyde cuivrique. Pour obtenir la silice à l'état de pureté, il a fallu la fondre avec du carbonate de soude, redissoudre le tout dans l'acide chlorhydrique, et séparer enfin la silice par la méthode ordinaire.

La liqueur acide qui contenait l'oxyde cuivrique a été sursaturée à chaud par la potasse caustique; l'oxyde cuivrique s'est précipité complétement.

J'ai obtenu ainsi :

		En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapport.
Silice..........	0,1400	0,3723	0,1934	2
Oxyde cuivrique.	0,1915	0,5093	0,1027	1
Eau...........	0,0440	0,1170	0,1039	1
	0,3755			

Ces résultats démontrent clairement que la portion du minéral décomposée par le carbonate d'ammoniaque et celle qui avait résisté à l'action de cet agent étaient de même nature; il est très-probable que, réduite à un état de division

convenable et soumise à une digestion prolongée, cette matière eût été décomposée entièrement.

D'après ce qui précède, et en vue de l'accord qui existe entre ces dernières analyses et celles bien antérieures de M. Hess, sur le dioptase, je me crois fondé à regarder la question comme résolue, en ce qui concerne la nature de cette espèce minérale; la formule $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 \dot{\bar{H}}^3$ me paraît donc représenter convenablement sa composition.

RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS DEPUIS DIX ANS

PAR M. L. MARIANINI (1),

Correspondant de l'Institut.

Traduit de l'italien par J. USIGLIO.

Mémoire sur le ré-électromètre, instrument qui sert à mesurer l'intensité des courants électriques instantanés et non instantanés (leyd-électriques et voltaïques), *et sur plusieurs analogies que ces courants offrent entre eux.* (Publié à Modène en février 1838.)

PREMIÈRE PARTIE.

Origine et description de l'instrument.

Au mois de mars 1833, le professeur del Negro publia des expériences par lesquelles il établissait qu'un électromoteur était d'autant plus énergique qu'il contenait moins de zinc, cette énergie étant proportionnelle aux périmètres des plaques et non à leurs surfaces. Ces résultats étaient bien différents de ceux auxquels j'étais parvenu dans les expériences que j'avais déjà faites sur le même sujet à l'aide du galvanomètre. Je repris alors ces expériences, et cette fois, pour mesurer l'intensité des courants, je me servis de l'aimantation que les courants voltaïques produisent dans le fer. Mais au lieu de me servir, comme l'avait fait M. le professeur

(1) Les extraits que je vais publier sont traduits sur l'original italien qui m'a été envoyé par M. Marianini lui-même. Dans ces extraits, l'auteur ne suit pas l'ordre chronologique des Mémoires, ayant uniquement en vue les rapports de dépendance que ces Mémoires offrent entre eux. (*J. Usiglio.*)

de Padoue, des poids que pouvaient soutenir les aimants temporaires produits par les courants, j'eus recours aux déviations déterminées dans une aiguille aimantée par la polarité qu'acquiert un cylindre de fer doux, environné d'un fil en forme d'hélice, lorsqu'on fait passer par ce fil un courant fermé. J'obtins par ce moyen des résultats analogues à ceux que j'avais déjà obtenus par le galvanomètre. Je fus alors frappé de voir que cet instrument si simple pouvait être substitué au galvanomètre lui-même dans les expériences sur les courants voltaïques, et qu'il offrait un moyen facile d'étudier les phénomènes résultant de cette propriété des courants, de communiquer ou d'enlever au fer la polarité magnétique.

Voici la description de l'instrument tel que je l'ai employé dans mes premières recherches :

Il est formé d'un cylindre en fer doux de 2 millimètres de diamètre et de 7 centimètres de long, recouvert de soie, sur lequel s'enroule en hélice un fil de cuivre argenté, aussi recouvert de soie, et ayant $\frac{1}{5}$ de millimètre de diamètre.

Le fil de cuivre s'enroule soixante fois autour du cylindre en fer doux, et le couvre complétement, sans que jamais les spires de l'hélice se superposent. Ce fil dépasse de quelques décimètres les extrémités du cylindre en fer.

On fixe le cylindre ainsi disposé sur le couvercle d'une boîte dans laquelle on a placé une aiguille de boussole de 8 centimètres de long, et qui repose au moyen d'un petit chapeau en verre, sur un pivot d'acier très-aigu. L'axe du cylindre en fer doit faire un angle droit avec celui de l'aimant, quand celui-ci est dans l'état d'équilibre, et les centres de figure de l'aimant et du cylindre sont placés dans la même verticale et distants entre eux d'environ 15 millimètres. Pour rendre les communications plus faciles, on ajoute aux appendices de la spirale en cuivre deux petites lames en plomb.

D'après cette disposition, il est évident que si, par une cause quelconque, le cylindre en fer acquiert les polarités magnétiques, si par conséquent, dans la partie qui est vers l'est, s'accumule le fluide austral, et dans la partie qui est vers l'ouest, le fluide boréal, le pôle sud du cylindre attirera le pôle nord de l'aiguille et repoussera le pôle sud ; le pôle nord du cylindre attirera le pôle sud de l'aiguille et repoussera le pôle nord ; on aura donc quatre forces qui toutes tendront à faire tourner l'aiguille dans le même sens.

L'aimantation produite dans un de ces cylindres, par un courant de deux lames de cuivre et de zinc d'environ 2 décimètres carrés de surface, plongées dans de l'eau salée, a déterminé une déviation instantanée de 30 degrés, et une déviation permanente de 18 degrés.

Si, après avoir enroulé une hélice sur l'ancre d'un aimant, on

met en communication les extrémités de cette hélice avec les extrémités de celle qui environne le cylindre en fer doux, on voit se manifester, au moment du contact de l'ancre avec l'aimant, et au moment de leur séparation, non-seulement des indices sensibles d'aimantation dans le cylindre, mais encore, et dans les deux cas, un changement de signe de la polarité.

Je me suis convaincu cependant que ces courants électro-magnétiques sont très-faibles et d'une durée presque instantanée; car j'ai remarqué que si on arrête l'aiguille du galvanomètre à l'instant précis du contact de l'ancre avec l'aimant, bien qu'on la laisse libre immédiatement après que ce contact a eu lieu, la déviation est à peine le huitième de ce qu'elle eût été si l'aiguille eût toujours été libre et eût pu subir l'action du courant au moment même du contact. Ce fait me suggéra la pensée que mon instrument pourrait servir à mesurer les courants plus instantanés encore que produisent les étincelles, et les décharges de l'électricité ordinaire; l'expérience vint me prouver que je ne m'étais pas trompé dans mes prévisions.

En faisant passer autour de l'hélice qui environne le petit cylindre en fer doux, la décharge d'une petite bouteille de Leyde dont l'armature n'avait guère plus de 1 décimètre carré de surface, j'ai obtenu une déviation de 60 degrés. La décharge d'une jarre d'environ 25 décimètres carrés de surface, chargée par une pile de 150 couples, produisit une déviation de 5 degrés.

En faisant passer, par le fil du galvanomètre de Nobili, une très-forte décharge de la bouteille, je n'observai aucune déviation, tandis que la décharge secondaire de la même bouteille, après la première décharge, détermina dans mon instrument une déviation de 70 degrés.

Ayant déchargé, à l'aide d'un excitateur métallique, la petite bouteille que j'avais fortement chargée, je vis qu'elle pouvait produire des déviations sensibles jusqu'à la quarante-deuxième décharge secondaire : dans ces expériences, je fis passer par le fil de l'hélice les premières vingt-cinq décharges à 2 secondes d'intervalle, et les autres à 4 secondes. J'obtins ainsi des déviations en mettant une des extrémités de l'hélice qui entoure le cylindre en communication avec les coussins de la machine électrique, et, à l'autre extrémité, avec le conducteur de cette même machine, ou même avec le sol.

Ces faits m'ayant prouvé d'une manière évidente que mon instrument pouvait également servir à rendre sensibles les courants voltaïques, les courants électro-magnétiques et les courants produits par l'électricité ordinaire, j'ai proposé de l'appeler *réomètre* ou *ré-électromètre*.

Cependant si les courants ont une trop grande intensité, l'instrument, tel que je l'ai décrit, est beaucoup trop sensible. Mais rien n'est plus facile que de diminuer cette sensibilité, soit en dimi-

nuant le nombre des spires qui environnent le cylindre en fer, soit en employant pour cette hélice un fil d'un diamètre moindre, soit en diminuant les dimensions du cylindre en fer, soit enfin en le plaçant à une plus grande distance de l'aiguille aimantée. On peut donner au même instrument différents degrés de sensibilité, en le construisant de manière à ce qu'on puisse à volonté augmenter ou diminuer la distance qui sépare le cylindre de l'aimant, ou mieux encore, en enroulant autour du cylindre une seconde hélice ayant un moins grand nombre de spires que la première; et de même successivement une troisième, une quatrième hélice. Ainsi, lorsque les courants, en passant par le premier fil, produisent une déviation permanente de plus de 60 degrés, on les fait passer dans le second fil, dans le troisième, ou dans le quatrième, selon leur intensité, et l'on parvient ainsi à obtenir pour tous les courants une déviation que ne dépasse pas le 60e degré.

Le fer conserve la polarité acquise, surtout quand il est aimanté par la bouteille de Leyde, et cette propriété est très-utile dans plusieurs circonstances. Cependant, lorsqu'il s'agit d'expérience où l'aiguille doit conserver la position naturelle, il faut, à chaque fois qu'on opère, enlever au fer la polarité acquise.

Le galvanomètre vertical peut être très-avantageusement remplacé dans les cours publiques par un ré-électromètre disposé verticalement et construit avec des dimensions plus considérables que celles que je viens d'indiquer.

Si on veut augmenter la sensibilité de l'instrument, on n'a qu'à diminuer le poids, à augmenter la mobilité de l'aiguille aimantée, et à introduire dans l'hélice un faisceau de fils de fer très-délié au lieu du cylindre unique.

Des expériences précédentes m'ayant prouvé que le fer doux qui a déjà été aimanté, présente des variations considérables dans sa disposition à reprendre les propriétés magnétiques, je conçus l'idée d'enrouler l'hélice non pas sur le fer lui-même, mais sur un petit tube en verre dans lequel on peut facilement introduire le cylindre en fer ou le faisceau des fils et les changer à volonté.

Voici la description de l'instrument tel que je l'ai employé dans les expériences les plus délicates :

Un anneau en bois est posé horizontalement sur un autre anneau supporté par trois pieds de 8 à 9 centimètres de hauteur. Le premier anneau est recouvert à sa partie supérieure d'une feuille de carton sur laquelle est tracée une division graduée. Un cylindre en verre semblable à ceux employés dans les galvanomètres de Nobili porte une aiguille à coudre, médiocrement aimantée, et longue de 5 $\frac{1}{2}$ centimètres. Le cylindre en verre est suspendu à un fil de soie très-fin, de sorte que l'aiguille est maintenue dans une position horizontale au-dessus du carton, et que sa projection est précisément le diamètre de la périphérie graduée. Du bord du second anneau descend une tige verticale en cuivre qui en supporte une

autre horizontale, et cette dernière, au moyen d'un petit anneau en cuivre muni d'une vis de pression, peut se mouvoir le long de la tige verticale et y être fixée à une hauteur quelconque. Cette tige horizontale a pour longueur le rayon de l'anneau supérieur et porte à son extrémité un tube de verre de 6 centimètres de long et dont le diamètre intérieur est de 10 à 12 millimètres. C'est autour de ce tube que l'on enroule l'hélice en cuivre, et l'on introduit dans son intérieur le fer que l'on veut aimanter.

Avec le ré-électromètre à aiguille suspendue, j'ai obtenu une déviation de près de 1 degré sous l'action d'un courant induit dans un gros fil métallique de 1 mètre de long par une décharge électrique de moyenne intensité qui parcourait un autre fil métallique semblable et parallèle au premier, dont il était séparé par une distance de 80 centimètres.

SECONDE PARTIE.

Expériences sur quelques analogies entre les courants électriques instantanés et les courants voltaïques.

En se servant du galvanomètre, on s'est assuré que toutes les fois que l'intensité d'un électromoteur augmente, sa conductibilité et celle du conducteur qui forme le circuit restant constantes, l'effet que cet électromoteur produit sur une aiguille aimantée augmente aussi (1).

La tension d'un courant instantané est indépendante du conducteur qu'on lui fait parcourir; par conséquent, si ce courant est analogue aux courants voltaïques, il devra, toutes les fois que sa tension augmente, agir avec plus d'énergie sur le fer qu'il polarise. En effet, l'expérience est venue confirmer ces assertions.

Si on décharge, à travers la spirale d'un ré-électromètre, une bouteille chargée successivement par une, deux, trois et quatre étincelles d'un électrophore, on verra que les déviations sont proportionnelles à ces différentes tensions. On observe les mêmes phénomènes si l'on charge la bouteille avec un électromoteur de 50, de 100, de 150 et 200 couples.

La tension que le nombre de couples détermine dans un électromoteur tend à augmenter ou à diminuer son action sur l'aiguille aimantée, lorsque le courant doit traverser, outre le fil du galvanomètre, un fil conducteur humide, ou un long fil métallique.

Mais quelle que soit la tension des décharges électriques, quels que soient les conducteurs qu'on leur fait parcourir, elles n'ont pour nos sens qu'une durée instantanée. Cependant, au moyen du ré-électromètre, il est facile d'apprécier une différence dans les effets de ces décharges lorsqu'elles n'ont à traverser que le fil de

---

(1) Cette proposition et les suivantes sont insérées dans l'*Essai des expériences électrométriques de M. Marianini*, et dans l'extrait de cet ouvrage qui a été inséré dans le numéro des *Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1826.



l'hélice, ou bien lorsqu'elles doivent en outre parcourir un autre conducteur; et dans les deux cas cette différence est d'autant plus notable que la tension varie davantage.

J'ai prouvé ces faits par cinq expériences, dont voici deux principales :

Le courant de la petite bouteille de Leyde, chargée par l'étincelle d'un grand électrophore, fit dévier de 36 degrés l'aiguille du ré-électromètre; mais lorsque j'obligeai le courant à traverser en outre une couche d'eau, la déviation ne fut plus que de 20 degrés.

Après avoir chargé par deux tours de la machine électrique la petite bouteille, et une autre bouteille d'une dimension plus considérable, je fis passer successivement les deux décharges par le fil de l'instrument, et dans les deux cas la déviation fut de 50 degrés. Mais quand je fis passer en outre la décharge à travers un individu, la petite bouteille donna une déviation de 40 degrés, et la grande de 15 degrés.

Les effets qu'un électromoteur produit sur un galvanomètre, toutes circonstances égales d'ailleurs, augmentent avec la dimension des plaques. Ce même phénomène a été observé sur le ré-électromètre en agissant avec des bouteilles de capacité différente, mais chargée à la même tension, surtout si la tension est très-faible. Trois bouteilles, dont les surfaces armées étaient entre elles comme les nombres 1, 19, 50, ayant été chargées par une pile de 200 couples, ont produit des déviations qui étaient comme les nombres 1, 8, 15.

Au moyen du condensateur et des grenouilles galvaniques, Volta a démontré que toutes les fois que l'on ferme le circuit de la pile par des arcs formés d'une suite de conducteurs humides, ce courant se subdivise entre tous ces conducteurs. En me servant du galvanomètre, j'ai observé que cette répartition du courant a lieu lors même qu'on forme le circuit voltaïque au moyen de fils métalliques, soit qu'on applique ces fils tous en même temps ou les uns après les autres, soit que quelques-uns aient une longueur de plusieurs centaines de mètres, et d'autres seulement quelques centimètres.

Je m'étais assuré, avant même la découverte du ré-électromètre, que dans les conducteurs non métalliques les courants instantanés ne suivaient pas toujours la route la plus courte, mais que souvent ils prenaient le chemin le plus long et le moins conducteur. Je tendis deux gros fils de cuivre de 60 mètres de long, parallèles entre eux et isolés; une personne touchait de chaque main un des deux fils dans un point rapproché des extrémités qui devaient être mises en contact avec les deux armatures d'une bouteille de Leyde chargée; à une distance de 30 mètres de ce premier arc de communication, deux autres individus en établissaient un second entre les deux mêmes fils, et trois autres personnes enfin formaient un troisième arc aux extrémités opposées.

Au moment de la décharge, les six personnes éprouvèrent la secousse, ce qui prouve que le courant leyd-électrique se comporte dans les conducteurs imparfaits comme le courant voltaïque, par rapport aux conducteurs humides et métalliques.

Le ré-électromètre est venu démontrer, de plus, que les effets de ces deux espèces de courants sont analogues aussi dans les conducteurs parfaits.

Après avoir ajouté, de chaque côté des appendices du ré-électromètre, un fil de cuivre de 1 mètre de long, je plongeai les extrémités de ces fils dans deux godets pleins de mercure; d'un autre côté, je joignis aux appendices d'un autre ré-électromètre 90 mètres d'un fil semblable dont je fis aussi plonger les extrémités dans les mêmes godets; je déchargeai alors une bouteille de Leyde en mettant l'armature extérieure en communication avec le mercure d'un godet, et l'armature intérieure en communication avec le mercure de l'autre, et je vis que le ré-électromètre le plus rapproché déviait de 25 degrés, le second de 70 degrés.

A ce même fil métallique de 90 mètres, j'ai ajouté une couche d'eau de puits de l'épaisseur de 3 centimètres, et compris entre deux lames de plomb de 1 centimètre carré de surface. Ayant renouvelé la décharge, le ré-électromètre éloigné dévia de 2 degrés; le plus rapproché dévia de 33 degrés.

Il y a longtemps qu'à l'aide du galvanomètre j'ai démontré que l'on peut détourner une partie du courant voltaïque qui parcourt un fil métallique, en se servant d'un autre fil dont les extrémités communiquent avec deux points du premier fil, surtout si ces points ne sont pas trop rapprochés entre eux. J'ai constaté aussi que plus les points de contact sur le premier fil sont éloignés l'un de l'autre, plus est grande la quantité d'électricité que l'on détourne du premier courant. Bien plus encore; on peut détourner une partie du courant qui traverse le second fil, en se servant d'un troisième fil disposé de la même manière, et ainsi de suite pour un quatrième et un cinquième fil. Les mêmes phénomènes ont lieu pour les courants leyd-électriques.

Je fis passer la décharge de la bouteille de Leyde par un fil de cuivre de 2 mètres de long: deux points de ce fil, placés à $1^{m},5$ de distance, communiquaient avec les extrémités de l'hélice d'un ré-électromètre qui marqua alors une déviation de $5^{o},5$.

Ces points ne furent plus qu'à une distance de 2 décimètres; le ré-électromètre n'indiqua plus aussi que 1 degré de déviation.

Je mis en communication deux points du fil de cuivre destiné à recevoir la décharge de la bouteille de Leyde, avec les extrémités d'un second fil long aussi de 2 mètres, et prenant sur ce deuxième fil deux points distants entre eux de 1 mètre et quelques décimètres, je les fis communiquer avec les extrémités de la spirale d'un ré-électromètre; je fis alors passer la décharge, et l'aiguille dévia de 2 degrés environ.

J'ai conclu de tous ces faits que cette série de phénomènes observés dans les courants voltaïques, et attribués jusqu'ici à la persistance de ces courants, n'auraient pas été considérés comme leur appartenant exclusivement si l'on avait possédé un instrument qui se prêtât à l'étude des courants instantanés avec la même facilité qu'offre le galvanomètre pour l'observation des courants voltaïques.

Des courants d'induction produits par les courants électriques instantanés.

PREMIER MÉMOIRE.

Des courants par induction leyd-électrique. (Publié à Modène en février 1837.)

Je pris deux hélices parallèles formées d'un fil de cuivre recouvert de soie, et je les enroulai autour d'un cylindre en fer doux que je fixai sur le couvercle d'une boussole : tel fut l'instrument dont je me suis servi comme d'un ré-électromètre, et avec lequel j'ai découvert les courants d'induction leyd-électriques. Je pouvais, par cette disposition de l'instrument, en faire varier à volonté la sensibilité, selon que je faisais passer le courant par l'une des hélices ou par les deux en même temps, ou bien je les réunissais de manière à ce que le courant dût les parcourir l'une après l'autre. Après avoir ôté le cylindre de dessus la boussole, je fis passer dans l'un des fils qui l'entouraient la décharge d'une bouteille de Leyde, tandis que l'autre fil communiquait avec les extrémités de l'hélice d'un ré-électromètre : je vis alors dévier de plusieurs degrés l'aiguille de ce dernier instrument. Le même phénomène avait lieu lorsque les deux hélices parallèles s'enroulaient autour d'un cylindre en verre au lieu de s'enrouler autour d'un cylindre en fer.

Mais comme des expériences précédentes m'avaient appris que l'électricité se divise et se subdivise aisément, même dans les mauvais conducteurs, je mis le plus grand soin à m'assurer que les phénomènes que j'étudiais n'étaient pas produits par une petite portion de courant électrique qui, abandonnant le conducteur auquel la décharge l'avait communiquée directement, venait se répandre sur le conducteur voisin.

Je fis communiquer entre elles les extrémités du fil d'un ré-électromètre, au moyen d'une lame de plomb de 2 centimètres de large et de 8 centimètres de long, recouverte en partie tantôt par un, tantôt par quatre rubans de laine bien sèche ; quelquefois j'étendais sur ces enveloppes une couche de cire d'Espagne de 6 millimètres d'épaisseur. Au-dessus de la lame de plomb j'en plaçai une autre semblable qui recouvrait la première sur une longueur de 1 décimètre, et se relevait ensuite un peu de chaque côté à angle droit. Ayant

déchargé alors la bouteille à travers cette seconde lame, j'observai toujours une déviation dans l'aiguille du ré-électromètre.

Au lieu de superposer la seconde lame (que désormais j'appellerai *inductrice*) à la première lame (que j'appellerai *induite*), je les disposais parallèlement l'une à côté de l'autre dans un plan horizontal, et à la distance de 2 centimètres. Les courants induits étaient plus faibles, mais cependant assez énergiques pour déterminer une déviation dans le ré-électromètre.

Je remis la lame inductrice au-dessus de la lame induite, et tout en conservant le parallélisme de leurs plans, je fis tourner la lame inductrice autour de son point central, de manière à ce qu'elle fît un angle avec la lame induite. Je vis alors que le courant induit était plus faible, et que lorsque l'angle était de 60 degrés, la déviation de l'aiguille était à peine sensible. J'obtins encore les mêmes résultats en mettant les lames à 15 centimètres de distance l'une de l'autre, ou même en leur substituant des fils métalliques.

Lorsque l'on déchargeait la bouteille sur deux points de la lame ou du fil inducteur de plus en plus rapprochés, les courants induits devenaient de plus en plus faibles : ils étaient même nuls lorsque la distance entre ces deux points était de 1 centimètre. Au contraire, lorsqu'on faisait agir le courant inducteur sur une longueur de 5 décimètres de la lame induite, et que les deux lames n'étaient séparées que par le ruban de soie qui enveloppait l'une d'elles, on obtenait des déviations plus prononcées que dans les expériences précédentes. Au moyen de ces lames de plomb ainsi disposées, j'ai observé des indices sensibles d'induction, même avec des décharges très-faibles; j'en ai même obtenu avec les deux ou trois premières décharges secondaires; cependant ces décharges secondaires étaient bien faibles, car en les faisant agir directement sur un ré-électromètre, elles produisaient des déviations bien moindres que celles obtenues par induction de la décharge principale : j'espérais donc pouvoir obtenir des courants par induction de ces mêmes courants induits, et l'expérience vint justifier mes prévisions.

Je pris une première lame de plomb recouverte de soie sur une longueur de 7 décimètres, et dont les extrémités étaient à nu; je la mis en contact avec une seconde lame complétement nue qui adhérait à la première dans toute la partie recouverte de soie, moins cependant 2 décimètres de chaque côté. Les extrémités libres de cette seconde lame se joignaient et avaient, d'un côté, 9 décimètres, de l'autre, 1 décimètre de long; je recouvris de soie une étendue de 7 décimètres de cette seconde lame prise sur la partie qui n'adhérait pas à la première, et par dessus cette portion de lame, moins 1 décimètre de chaque côté, j'en juxtaposai une troisième également nue et ayant, comme la seconde, une lame libre, d'un côté, sur une longueur de 1 décimètre et, de l'autre, sur une de 9 décimètres. L'appareil étant ainsi disposé, je fis commu-

niquer les extrémités de la première lame avec celles de l'hélice d'un ré-électromètre, et entre les extrémités de la troisième lame je fis partir la décharge d'une petite bouteille chargée à 80 degrés de l'électromètre à cadran de Volta; au moment de la décharge j'observai une déviation de près de 7 degrés.

Par conséquent le courant qui traversait la troisième lame produisait dans la seconde un courant induit qui, à son tour, donnait lieu à une seconde induction dans la première lame qui formait un circuit fermé avec l'hélice du ré-électromètre.

Après avoir fermé le circuit de la troisième lame, et sur celle-ci en avoir juxtaposé une quatrième, placée exactement dans les mêmes conditions que les autres, je fis traverser cette quatrième lame par la décharge, et j'obtins encore des indices d'induction qui appartenaient alors à une induction de troisième ordre. Par des dispositions analogues, j'obtins des inductions de quatrième et même de cinquième ordre. Ce fut alors que je m'appliquai à l'étude des propriétés de ces courants induits leyd-électriques, et j'observai bientôt que l'induction avait lieu lors même qu'entre le fil inducteur et le fil induit on plaçait, outre les couches cohérentes, des couches métalliques.

Je plaçai une lame nue entre deux lames de plomb recouvertes de soie, et après avoir déchargé la bouteille sur l'une des lames recouvertes, j'obtins dans l'autre, qui communiquait avec l'hélice du ré-électromètre, des indices d'induction tout comme si la lame intermédiaire n'avait pas existé. Cependant, lorsque la lame intermédiaire formait un circuit fermé, la déviation dans l'autre lame devenait plus faible et souvent nulle. Et ce fait prouve, selon moi, que lorsqu'un courant agit sur un circuit métallique fermé, il y détermine un courant en sens contraire, qui détruit en partie, ou peut-être même complétement, l'action du premier courant inducteur sur la seconde lame induite.

Je tendis parallèlement deux fils de cuivre, de 1 mètre de long, au moyen de deux chevilles de bois mobiles, de manière à ce qu'on pût faire varier la distance qui séparait les fils, tout en conservant leur parallélisme.

Après avoir mis en communication deux points quelconques de l'un de ces fils avec les extrémités de l'hélice d'un ré-électromètre, je fis passer la décharge d'une bouteille par l'autre fil, et j'observai que le courant induit commençait à se manifester lorsque la longueur du fil qui était exposé à l'induction était d'environ 15 millimètres. Je remarquai de plus que le courant induit avait le maximum d'intensité lorsque la longueur du fil dans lequel il se manifestait était de 7 décimètres.

Ces courants induits ne produisirent pas la moindre déviation dans un galvanomètre très-sensible de Nobili. Au contraire, le ré-électromètre offrit toujours des déviations sensibles lors même qu'on faisait passer le courant inducteur soit par un fil métallique

de plusieurs centaines de mètres, soit par une couche d'eau.

Dans la plupart de ces expériences, je me suis servi de trois bouteilles de Leyde qui n'avaient pas plus de 1 décimètre carré d'armature extérieure. Les déviations du ré-électromètre indiquaient toujours que le courant induit était dirigé en sens contraire du courant inducteur. Mais lorsque je fis usage de bouteilles d'une bien plus grande capacité, les déviations de l'aiguille m'indiquaient que le courant inducteur et le courant induit marchaient dans le même sens. Et bien que je fisse varier depuis 1 millimètre jusqu'à 1 décimètre la distance entre le fil inducteur et le fil induit, j'observai constamment que les courants induits, produits par la décharge des petites bouteilles, avaient une déviation opposée à celle des courants induits produits par les bouteilles de grande capacité. Or, comme la différence entre les bouteilles doit nécessairement avoir cette conséquence, qu'entre deux bouteilles d'inégale capacité, mais ayant une charge égale, c'est-à-dire contenant la même quantité absolue d'électricité, l'étincelle qui jaillit de la plus petite s'élance à une plus grande distance, et trouve ainsi dans l'épaisseur de la couche d'air qu'elle traverse un obstacle à sa marche, je pensai qu'en forçant l'étincelle de la grande bouteille à traverser une couche d'eau contenue dans un verre, avant d'atteindre le fil conducteur, je parviendrais à obtenir une induction dirigée dans le même sens que celle de la petite bouteille. En effet, dans cette expérience je vis les grandes bouteilles se comporter exactement comme les petites.

Les différences que j'avais observées dans les expériences précédentes dépendaient donc uniquement des différentes vitesses avec lesquelles l'électricité se portait dans la bouteille d'une armature à l'autre au moment de la décharge. En effet, ayant chargé une grande bouteille à une tension de 25 degrés de l'électromètre à cadran de Volta, je vis que la première décharge produisait des courants d'induction en sens contraire des courants produits par les petites bouteilles, tandis que les décharges secondaires produisaient des courants dans le même sens.

Je fermai avec deux bouchons en liége un tube en verre plein d'eau, de 20 centimètres de long et 2 centimètres de diamètre intérieur, et par l'axe de chaque bouchon je fis passer un petit fil de laiton qui intérieurement plongeait dans l'eau, et se terminait extérieurement par une petite boule. Après avoir enroulé autour de la partie moyenne du tube une lame de plomb qui décrivait deux ou trois spires, j'en mis les extrémités en communication avec l'hélice d'un ré-électromètre, et je vis que chaque fois que je déchargeai la bouteille à travers l'eau du tube, le courant induit dans la lame de plomb faisait dévier l'aiguille de quelques degrés.

J'obtins les mêmes résultats en déchargeant la bouteille à travers la lame de plomb, et en mettant les deux fils de laiton en communication avec les deux fils de ré-électromètre. Nous avons donc

toujours induction leyd-électrique, lors même que l'un des conducteurs est aqueux au lieu d'être métallique.

Pour produire ces inductions, il n'est même pas nécessaire que le fluide électrique d'une armature se combine avec le fluide contraire de l'autre armature de la même bouteille.

En effet, après avoir coupé en deux un fil conducteur, je mis l'armature extérieure d'une bouteille en communication avec l'extrémité d'un de ces fils, tandis que l'armature interne communiquait avec une extrémité de l'autre fil; je me servis des extrémités libres de ces mêmes fils pour décharger une bouteille en tout pareille à la première, et j'observai, outre les phénomènes d'induction, que la charge se partagea entre les deux bouteilles.

Il suffit même des étincelles de la machine électrique pour produire ces inductions. Après avoir frappé le fil inducteur par quinze étincelles, j'obtins dans l'aiguille du ré-électromètre une déviation permanente de 15 degrés.

Voici les conclusions qui résument ce Mémoire :

1°. Le passage du courant instantané de la bouteille de Leyde dans un conducteur métallique produit un autre courant instantané dans un autre conducteur métallique parallèle et adjacent au premier, et constituant un circuit fermé.

2°. Ce même courant induit peut, à son tour, en déterminer un autre dans un second conducteur, et ainsi de suite d'un second, d'un troisième, etc.

3°. Ces inductions ont lieu lors même que les conducteurs induit et inducteur sont formés par des fils métalliques très-longs, et lors même qu'ils ne sont pas métalliques dans toute leur étendue.

4°. Chaque fois que la bouteille a une grande capacité, et que sa charge est assez énergique, le courant induit marche dans le même sens que le courant inducteur; mais les courants vont en sens contraire toutes les fois que la bouteille ayant une grande capacité a été faiblement chargée, ou bien lorsque l'on se sert de bouteilles de petite capacité, ou bien enfin lorsque l'on fait passer la décharge à travers un mauvais conducteur.

5°. Les phénomènes d'induction se manifestent lors même que le fluide d'une armature ne va pas se combiner directement avec celui de l'autre armature de la même bouteille; ils ont lieu aussi lorsque l'un ou l'autre des conducteurs n'est pas métallique.

6°. Ces phénomènes n'appartiennent pas exclusivement aux courants produits par les bouteilles de Leyde ou carreaux de Franklin; ils sont aussi produits par tous les autres courants électriques instantanés.

Fig. 1 (*Pl. V*). — *Ré-électromètre à aiguille supportée par un pivot.*

ABCD, boîte circulaire en bois dont le diamètre intérieur est d'environ 11 centimètres et qui contient l'aiguille aimantée et le cadran divisé.

E, vis destinée à faire tourner le cadran autour de la verticale.

F, couvercle en cristal.

IH, tige verticale en cuivre jaune, fixée sur le bord du couvercle.

LK, tige horizontale en verre; cette tige, au moyen d'une virole en cuivre munie d'une vis de pression L, peut être fixée à un point quelconque de la ge verticale IH.

MN, petite planchette courbée en forme de tuile, bien recouverte d'un vernis isolant et fixée à angle droit au bout de la tige LK : cette planchette porte un tube en verre OP qui contient un ou plusieurs fils de fer, et qui est environné par une hélice formée d'un fil de cuivre recouvert de soie.

Fig. 2 (*Pl. V*). — *Ré-électromètre à aiguille suspendue.*

AB, anneau en bois ayant un petit rebord intérieur à sa partie inférieure et supporté par les trois pieds Z, Z, Z.

CD, autre anneau en bois placé sur le rebord de l'anneau AB, et supportant un disque en carton divisé en degrés. Le diamètre du disque est de 6 centimètres environ. Le carton tourne autour de la verticale qui passe par son centre, lorsqu'on fait tourner l'anneau CD.

EF, cylindre en cristal pareil à ceux employés dans les galvanomètres de Nobili. Du centre de sa base supérieure descend un fil de soie très-délié qui porte une aiguille à coudre aimantée et longue de $0^m,5$.

GH, lame de cuivre jaune qui descend de l'anneau AB, et qui a une fente longitudinale le long de laquelle peut courir une pièce qui porte la tige horizontale LM; à l'extrémité de cette tige est fixé le tube en verre environné de l'hélice, et destiné à contenir les cylindres en fer. La tige LM peut se fixer, au moyen d'une vis de pression, à un point quelconque de la lame GH. Le tube en verre est placé à angle droit avec l'aiguille aimantée lorsque celle-ci est dans sa position d'équilibre, et le milieu de son axe est dans le prolongement du fil qui porte l'aiguille.

OBSERVATIONS FAITES PAR M. J. PERSOZ A L'OCCASION D'UN TRAVAIL SUR L'ARSENIC, PUBLIÉ PAR M. JACQUELAIN.

Dans le tome IX des *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, page 472), se trouve une Note de M. Jacquelain, intitulée : *Étude comparée de l'arsenic et de l'antimoine*; cette Note est suivie de l'exposition de deux méthodes d'analyse applicables aux composés de l'arsenic et de l'antimoine.

Dans cette publication, M. Jacquelain se livre à l'appréciation des différentes méthodes qui sont employées pour mettre l'arsenic en évidence dans les cas d'empoisonnement, et arrive enfin à parler de celle que j'ai publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXIV, page 430, laquelle lui suggère les réflexions suivantes, que nous rapportons textuellement : « Je dois » signaler aussi M. Persoz qui a publié, dans les *Annales de* » *Chimie et de Physique,* quelques observations sur l'emploi de » deux procédés propres à déceler et à isoler l'arsenic dans les » matières organiques ou inorganiques qui en contiennent.

» Ces deux manières d'opérer lui ont paru jouir de quelques » avantages sur celles que l'on avait jusqu'alors appliquées à ce » genre d'analyse; aussi a-t-il livré ses expériences à l'impression.

» Évidemment, il y aurait inconvenance de ma part à mettre

» en discussion la valeur de ces deux méthodes, car des procédés » spécialement applicables à la recherche de l'arsenic dans le cas » d'empoisonnement, et présentés comme nouveaux, doivent » l'emporter, au moins sur tous les autres travaux du même » genre, par trois qualités inséparables dans les sciences d'ob- » servations : la simplicité dans les opérations, la célérité dans » l'exécution, et l'exactitude dans les résultats.

» Or, le procédé de l'acide sulfureux, de l'aveu de M. Persoz, » entraîne à des opérations qui laissent quelque chose à désirer » sous le rapport de la promptitude et de la facilité d'exécution. » Ce sont ses expressions.

« D'autre part, le procédé du sel ammoniac, presque aussi dé- » tourné, aussi compliqué que le précédent, n'a pas encore été » suffisamment étudié, ainsi que le donne à penser M. Persoz.

» Enfin, les résultats numériques, si indispensables pour juger » de l'importance d'une méthode d'analyse, manquent totalement » dans son Mémoire, de sorte qu'il m'a paru tout naturel de con- » sidérer cette Note comme l'annonce d'un travail, et d'attendre » qu'on ait formulé ses convictions d'une manière nette et précise, » pour discuter sur les expériences, s'il y avait lieu, dans l'intérêt » de la science. »

N'est-il pas étonnant que M. Jacquelain, en jetant tacitement, comme il l'a fait, une sorte de défaveur sur mon travail, n'ait pas compris tout d'abord qu'il devait mettre le lecteur en mesure d'apprécier la valeur de ses assertions en indiquant exactement la collection des *Annales* où est inséré ce travail? C'est parce que, d'une part, il n'a pas satisfait à cette première obligation, et, de l'autre, qu'au lieu de formuler sa pensée d'une manière *nette* et *précise,* au sujet de la Note qu'il cite, il a préféré considérer celle-ci comme l'annonce d'un travail à venir, afin sans doute d'être dispensé de parler des relations qui existent entre mon procédé et le sien, que je me vois obligé d'adresser aujourd'hui à l'Académie quelques observations touchant la dernière publication de M. Jacquelain. Je regrette d'être obligé, pour rétablir les faits, de livrer le travail de M. Jacquelain à une analyse critique; mais il s'agit de justifier un travail consciencieux, il ne m'est donc pas permis d'hésiter.

Le nouveau procédé de M. Jacquelain peut se décomposer en cinq opérations.

La première consiste à employer le chlore gazeux, pour enlever l'arsenic aux matières organiques qui en renferment.

La deuxième, à faire usage de zinc, d'arsenic et d'eau, pour faire passer l'arsenic à l'état d'arséniure hydrique (hydrogène arséniqué), afin d'enlever l'arsenic aux substances inorganiques avec lesquelles il se trouvait mélangé.

La troisième, à concentrer l'arsenic sous un plus petit volume,

en absorbant l'arséniure hydrique, au moyen du chlorure aurique (chlorure d'or).

La quatrième, à séparer l'or, employé en excès, au moyen de l'acide sulfureux, et surtout, par le même agent, à ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, précipitable par le sulfide hydrique (hydrogène sulfuré).

La cinquième, à précipiter par le sulfide hydrique l'acide arsénieux, lequel passe ainsi à l'état de sulfide arsénieux (sulfure d'arsenic).

Aux expériences près, qui ont paru indispensables à M. Jacquelain *pour formuler ses convictions,* voilà, si je ne me trompe, l'énumération exacte des opérations dont se compose sa nouvelle méthode. Passons-les en revue.

Nous dirons peu de chose des deux premières opérations : M. Jacquelain n'attend pas que nous fassions ressortir les avantages du tube en S, qu'il a substitué au tube droit qui se trouve dans l'appareil de Marsh, recommandé par la Commission de l'Académie. Quant à l'emploi du chlore et de ses préparations pour isoler l'arsenic des matières organiques avec lesquelles ce toxique peut être mélangé, c'est une méthode recommandée depuis longtemps en Allemagne. Cependant quelques inconvénients signalés dans son emploi l'ont fait rejeter, dans certains cas du moins ; il y a donc lieu de dire à M. Jacquelain, qui ne paraît pas se douter de l'existence de ces inconvénients, qu'en traitant par le chlore des farines et des pains empoisonnés, ainsi que certains produits de déjection, en vue d'en isoler l'arsenic, les liqueurs que nous avons obtenues sont devenues tellement écumeuses, qu'en les traitant dans l'appareil de Marsh, ni huile ni aucun autre artifice n'a permis d'en isoler un gaz assez pur pour mettre en évidence l'arsenic. Je reconnais du reste, avec M. Jacquelain, qu'on peut faire servir avantageusement le chlore au traitement de la chair musculaire, des viscères et du sang. Moi-même je l'ai employé à la recherche des phosphates dans le sang, comme on peut le voir en lisant ce que j'ai écrit sur ce sujet en 1839. (*Introd. à l'étude de la Chimie.*)

J'arrive à la troisième opération, qui comporte l'emploi du chlorure d'or pour absorber l'arséniure hydrique.

L'application d'une dissolution métallique à la fixation de l'arsenic qui se dégage de l'appareil de Marsh, mélangé avec l'hydrogène dans le cas spécial qui nous occupe, a été indiquée pour la première fois par M. Lassaigne. A l'emploi du nitrate argentique, proposé par ce dernier, M. Jacquelain a substitué le chlorure aurique (chlorure d'or), que, d'après ses expériences, il considère comme étant le plus convenable pour absorber de minimes quantités d'arséniure hydrique. Nous lisons en effet dans le Mémoire de M. Jacquelain, page 481 :

« Le chlorure d'or absorbe mieux l'hydrogène arséniqué que le

» nitrate d'argent, et même que le sulfate d'argent, tour à tour » conseillés par M. Lassaigne et par M. Dumas. » Page 477, nous lisons encore : « Autant que j'ai pu m'en convaincre par l'expé- » rience, je placerai le chlorure d'or en première ligne ; après lui » le bichlorure de mercure, et, en dernier lieu, le nitrate d'ar- » gent. »

Il est à regretter que M. Jacquelain n'ait pas fait connaître les expériences sur lesquelles il s'appuie, pour donner la préférence au chlorure aurique, car jusque-là on est en droit de penser que c'est seulement sa prédilection pour ce réactif qui le lui fait choisir de préférence au chlorure mercurique. Cette prédilection, il l'a montrée en traitant comme il l'a fait la question de savoir comment il pourrait fixer son opinion « sur le réactif le plus approprié à » la condensation des quantités très-faibles d'acide sulfureux » (page 484). En effet, la question aussi nettement posée, on pouvait s'attendre à voir l'auteur y répondre dans ses expériences, en choisissant pour réactifs les oxydants énergiques dont l'action s'exerce même aux températures basses, tels que l'hypermanganate potassique, le bichromate potassique, l'acide chromique, l'iodate potassique. Or, pourquoi ces corps n'ont-ils pas été employés? serait-ce pour que le *chlorure d'or* ne pût l'emporter sur des corps inertes à la température ordinaire, tel que le nitrate barytique? On serait d'autant plus porté à le croire, que nous voyons, tableau II, page 485, que M. Jacquelain a eu besoin de monter un appareil et de faire passer un courant de gaz sulfureux à travers deux dissolutions, l'une de nitrate barytique, et l'autre de chlorure aurique, pour trouver que le nitrate barytique n'absorbe pas l'acide sulfureux, tandis que le chlorure aurique l'absorbe en totalité. Mais ces présomptions, au sujet de cette prédilection de l'auteur, se changent bientôt en certitude lorsque l'on consulte le grand travail de Stromeyer sur les propriétés de l'arséniure hydrique (1), travail trop important pour que M. Jacquelain ne l'ait pas consulté, quoiqu'il n'en parle pas, puisqu'il faisait de l'action de l'arséniure hydrique sur les sels une étude spéciale; car ce chimiste distingué arrive à des conclusions tout opposées à celles de M. Jacquelain. Il dit en effet, page 166, que tous les sels métalliques décomposent l'arséniure hydrique, mais qu'il en est peu qui le détruisent complétement. Comme appartenant à ce dernier groupe, il cite les sels de *mercure*, d'*argent*, d'*or* et de *platine*. A la page 167, il va plus loin, et se prononce en faveur du chlorure mercurique (sublimé corrosif); car, dit-il, de tous les sels métalliques c'est celui qui attaque le plus aisément le gaz hydrogène arséniqué, et il le détruit avec tant de célérité, que l'hydrogène ne conserve pas la plus légère trace d'arsenic. Son action sur ce gaz est si grande, si sensible, qu'il indique très-promptement la plus petite partie

(1) *Journal de Physique*, tome LXVIII, page 147 à 173 (1809).

d'hydrogène arséniqué inhérente à l'hydrogène, à l'air, etc. Enfin ses conclusions sont encore plus formelles, car il s'exprime en ces termes, page 173 de son Mémoire : « Le gaz hydrogène arséniaté » (l'hydrogène arséniqué) [l'arséniure hydrique B] est très-promp- » tement privé de son arsenic par le mercure muriaté, oxydaté; et, » pour cette raison, on doit préférer ce sel à tout autre pour décou- » vrir la présence de ce gaz dans l'air atmosphérique et les autres » fluides aériformes. » Que si M. Jacquelain n'avait pas eu par hasard connaissance du Mémoire dont nous venons d'extraire ces citations, toujours serait-il permis de trouver fâcheux qu'il ne soit pas arrivé, dans un travail ayant le même objet, aux mêmes conséquences que M. Stromeyer, dont les conclusions n'ont été l'objet d'aucune contestation. Nous devons à la vérité de dire qu'il a été plus heureux dans d'autres travaux, notamment dans son analyse des zincs du commerce (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome VII, page 198), où ses résultats sont venus se confondre avec ceux de M. Vogel, qui, dès 1814, publia dans le *Journal de Physique,* tome LXXX, page 214, que *les zincs du commerce français étaient exempts d'arsenic* (1), *qu'ils ne contenaient que du plomb, du fer et du charbon.*

Nous touchons en ce moment à la partie délicate du procédé de M. Jacquelain. En traversant une dissolution de chlorure aurique (chlorure d'or), le gaz hydrogène, chargé d'arséniure hydrique, y laisse tout son arsenic; mais comme, dans cette expérience, on a principalement en vue de fixer la totalité du toxique, le chlorure aurique doit être en excès. Maintenant, à quel état se trouve l'arsenic dans cette dissolution? C'est ce que M. Jacquelain va nous apprendre.

Page 481, § IV, il nous dit, qu'étant mis en contact avec le chlorure aurique, « les hydrogènes phosphoré, arséniqué, *présentent » une réaction analogue,* de laquelle il résulte encore des acides » arsénique, phosphorique, du chloride hydrique et de l'or métal- » lique. »

Ainsi donc la solution renfermait :

1°. L'excès de chlorure aurique;

2°. Du chloride hydrique (acide chlorhydrique);

3°. De l'acide arsénique.

Comment va-t-il la traiter? Il faut, dit-il, page 478, « préci- » piter l'or par l'acide sulfureux dissous, chasser l'excès de ce » réactif par l'ébullition, laver l'or par décantation, réunir les » liqueurs, etc. »

M. Jacquelain devait-il se borner à dire que l'acide sulfureux précipitait l'or? ne devait-il pas ajouter que cet acide a encore

---

(1) Il faut en excepter la plupart des zincs en saumon et beaucoup de zincs laminés qui se vendent à Strasbourg et qui renferment de l'arsenic.

pour objet de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, état de combinaison qui est le seul favorable à la séparation complète de l'arsenic? Ce silence pourrait porter à croire qu'il a craint de mettre le lecteur à même de saisir le rapprochement qui existe entre cette partie importante de son procédé et celui que nous avons publié. A part les opérations au moyen desquelles, chacun de notre côté, nous avons débarrassé l'arsenic des matières organiques pour le réduire au plus petit volume possible, tout en le mettant à l'abri des substances qui peuvent en modifier les réactions, le procédé de M. Jacquelain n'est que la reproduction de celui que j'ai employé juridiquement en 1838, et publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV, page 430.

Je brûle les matières organiques par l'acide nitrique d'abord, et par le nitre ensuite, sans changer de vaisseau ; en dissolvant le résidu et en le rendant acide, j'obtiens sous un petit volume : 1° du sulfate potassique ; 2° de l'acide arsénique. Je réduis alors ce dernier en le faisant bouillir par l'acide sulfureux pour le faire passer à l'état d'acide arsénieux.

De ce rapprochement entre la partie essentielle du travail de M. Jacquelain et du nôtre, ressort clairement le motif pour lequel il n'a pas voulu condamner mon procédé par l'acide sulfureux. Il a préféré, en homme d'esprit, m'en faire prononcer à moi-même la condamnation ; et pour cela que le voyons-nous faire ? il supprime tout simplement une partie d'un paragraphe, et, au lieu de commencer par ces mots : *le procédé par l'acide sulfureux que nous venons de développer et qui fournit des résultats d'une extrême précision*, M. Jacquelain coupe le paragraphe en deux et se borne à dire : « le procédé par l'acide sulfureux, de l'aveu de M. Persoz, entraîne à des opérations qui laissent quelque chose à désirer sous » le rapport de la promptitude et de la facilité d'exécution ; ce » sont ses expressions. » Mes expressions, oui, mais tronquées.

En lisant ce qui est rapporté page 439 de ma Note, on verra que je signale deux inconvénients inhérents à l'emploi de l'acide sulfureux, et que celui sur lequel j'insiste le plus, c'est celui d'avoir à expulser complétement les dernières traces de cet agent. « Sans cette précaution, disais-je, l'addition du sulfide hydrique » déterminerait la précipitation d'une grande quantité du soufre » provenant de l'altération réciproque des gaz sulfureux et sulfide » hydrique. Ce soufre peut induire en erreur des personnes inexpérimentées, ou rendre plus difficile la mise en évidence de l'arsenic qui s'est précipité à l'état de sulfide. »

M. Jacquelain néglige toutes ces précautions. Ne pourrait-on pas en induire, ou qu'il n'est pas pénétré de toute l'importance qui s'attache à l'application de ces procédés, ou bien qu'il ne se rend pas compte d'un procédé qu'il publie comme nouveau?

Nous touchons enfin à la dernière opération de sa méthode.

L'arsenic étant amené par l'emploi de l'acide sulfureux à l'état

d'acide arsénieux, M. Jacquelain le précipite, ainsi que nous l'avons fait et tant d'autres avant nous, par le sulfide hydrique. Ce n'est pas sans étonnement, nous devons l'avouer, qu'à l'occasion d'une réaction depuis si longtemps connue, puisqu'elle date de Proust, nous voyons surgir une question de priorité; mais telles sont les prétentions de M. Jacquelain, que nous sommes forcé de le poursuivre sur le terrain où il paraît se retrancher. Écoutons-le plutôt, page 487 : « Par une expérience consignée à dessein » dans mon Mémoire sur la détermination du nombre proportionnel du zinc, j'avais *déjà fait pressentir* tous les avantages de » l'hydrogène sulfuré pour convertir l'acide arsénieux en sulfure » d'arsenic composé, doué d'une rare insolubilité dans l'eau, etc. » Nul doute, d'après cette citation, qu'il est dans cette conviction que c'est aux expériences récentes qu'il aurait faites à ce sujet que sont dues la connaissance et l'appréciation de ce procédé. Mais quelles sont ces expériences? il a procédé à l'analyse déjà connue du sulfide arsénieux; il n'a rien trouvé de neuf. On s'étonne même que par la méthode qu'il a employée, *et cela en* 1843, cette analyse ait pu se trouver juste.

Enfin, M. Jacquelain, qui avait introduit $0^{gr},001$ d'acide arsénieux dans des matières étrangères, l'en a retiré à l'état de sulfide arsénieux dont il est parvenu à constater le poids à $0^{gr},0012$ après l'avoir *bien lavé à l'eau bouillante,* jusqu'à ce que l'eau cessât de se troubler par le $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}\mathrm{Ag}$. Nous ne lui disputerons pas ce mérite, mais opposons nos résultats.

J'ai dans le temps préféré mon procédé à l'appareil de Marsh, parce que, tout aussi sensible, il me permettait de déceler des quantités d'arsenic *inappréciables* à la balance (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LXXIV, page 435).

M. Jacquelain, en employant comme nous l'acide sulfureux et ensuite le sulfide hydrique, déclare que ce procédé est plus sensible que celui de Marsh, et qu'on peut par ce moyen déceler des quantités d'arsenic *impondérables!*... (pages 487-488).

Nous devons nous arrêter ici, car nous n'avons pas mission de prononcer sur l'ensemble de l'ouvrage de M. Jacquelain. Nous regrettons d'avoir été forcé, par la nature même de l'attaque, d'entrer dans d'aussi longs détails; nous aimons peu ces discussions qui, n'ayant rien que de personnel, sont tout à fait stériles pour la science; mais nous avons dû nous défendre. C'est à l'Académie qu'il appartient de prononcer sur la valeur d'observations qui respiraient peu de bienveillance et de franchise, et sur celle de nos réponses.

———

TABLE DES MATIÈRES,

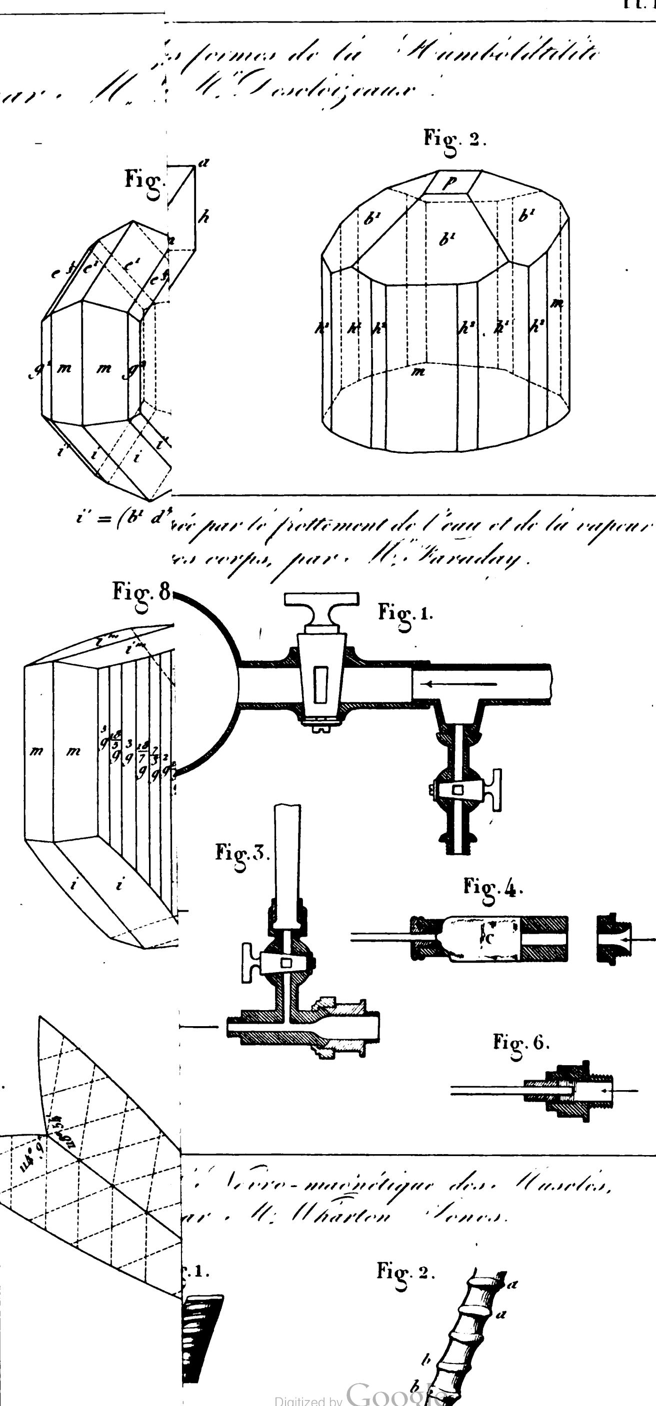
Tome X. (3me Série.)

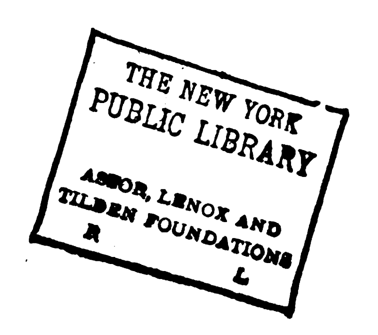
Pages.

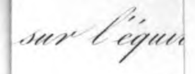
PLANCHES.

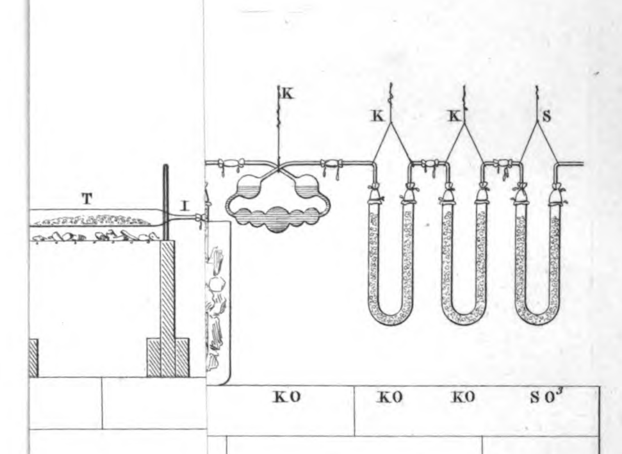
FIN DE LA TABLE DU TOME DIXIÈME.

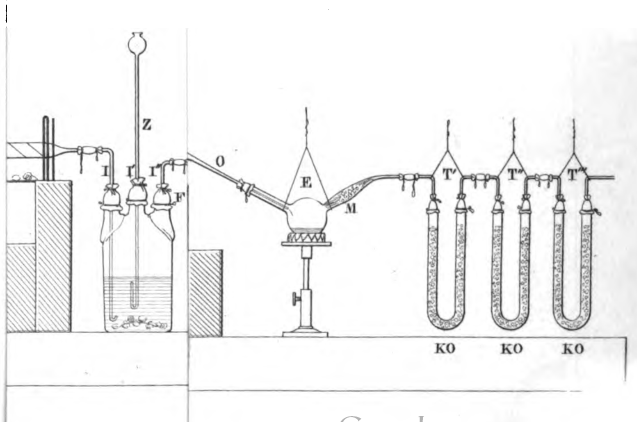
IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.


...s formes de la Humboldtilite
...par M. M. Descloizeaux.
Fig.
Fig. 2.
a
h
e
c'
t'
p
b'
m
h'
g'
i
i' = (b' d'
...ée par le frottement de l'eau et de la vapeur
...es corps, par M. Faraday.
Fig. 8
Fig. 1.
m
Fig. 3.
Fig. 4.
c
Fig. 6.
...Névro-magnétique des Muscles,
...ar M. Wharton Jones.
.1.
Fig. 2.
a
b


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R
L


sur l'équi

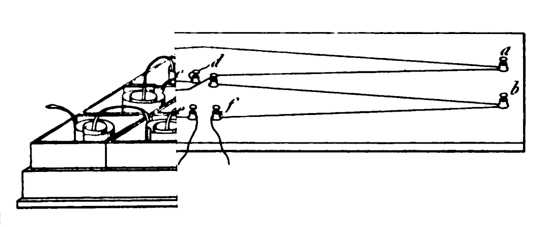

K
K
K
S
T
I
KO
KO
KO
S O³


Z
I
I'
I''
F
O
E
M
T'
T''
T'''
KO
KO
KO

...r pour deu...

...r . M.r Ch...

Fig. 3.



...stat de M.r Silbermann.

Fig. 7.

pouces anglais.

...e l'emploi de la mécanique chimique,

Fig. 1.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 3.

...5 est relative aux combinaisons
...trique avec l'acide borique et l'eau.

...tre. ...du Néoctèse, ...aux

Fig. 2.bis

b¹ b¹ g³ g¹ g³ h¹ b¹ b¹

Fig.

S F B D G M H

Fig. 4.

b² b² b¹ b¹ g³ g¹ h¹ m b¹ b¹ b² b²

...ésine de Calophyllum, ...ar Mr. de la Provostaye.

